日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　７月２２日

出願番号
Application Number: 特願２００３－１９９５５５

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００３－１９９５５５］

出願人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

２００３年　９月１１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０７４６４７

【書類名】　特許願

【整理番号】　DKT2665276

【あて先】　特許庁長官　殿

【国際特許分類】　G03C　1/498　502

G03C　1/30

G03C　1/34

G03C　1/04

【発明者】

【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカメディカルアンドグラフィック株式会社内

【氏名】　宇佐川　泰

【発明者】

【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカメディカルアンドグラフィック株式会社内

【氏名】　羽生　武

【特許出願人】

【識別番号】　000001270

【氏名又は名称】　コニカ株式会社

【代表者】　岩居　文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】　特願2002-310910

【出願日】　平成14年10月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　012265

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

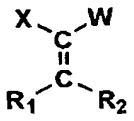
【発明の名称】　熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体の少なくとも一方の面に、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層に、有機銀塩、還元剤及び下記一般式（１）で表される化合物と下記一般式（２）で表される化合物とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化１】

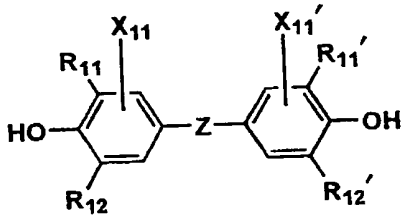
一般式(1)



（式中、Ｘは電子求引性基を表し、Ｗは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、－Ｓ－オキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、－Ｓ－カルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、－Ｓ－スルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、－Ｓ－スルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、Ｎ－カルボニルイミノ基、Ｎ－スルホニルイミノ基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、またはインモニウム基を表し、R_1はヒドロキシル基またはヒドロキシル基の塩を表し、R_2はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。ＸとＷは互いに結合して環状構造を形成してもよい。尚、ＸとR_1はシスの形で表示してあるが、ＸとR_1がトランスの形を含む。）

【化２】

一般式(2)



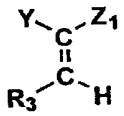
（式中、Ｚは－Ｓ－基または－Ｃ（R_{13}）（R_{13}'）－基を表す。R_{13}、R_{13}'は各々水素原子または置換基を表す。R_{11}、R_{12}、R_{11}'、R_{12}'は各々置換基を表す。X_{11}、X_{11}'は各々水素原子または置換基を表す。）

【請求項２】　前記一般式（１）が、ＸとＷの内、少なくとも一方がシアノ基を表すか、またはＸとＷが互いに結合して環状構造を形成することを特徴とする請求項１に記載の熱現像感光材料。

【請求項３】　前記感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層が、下記一般式（３）で表される化合物を含有することを特徴とする請求項１または２に記載の熱現像感光材料。

【化３】

一般式(3)



（式中、Ｙは、電子求引性基を表し、Z_1は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、－Ｓ－オキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、－Ｓ－カルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、－Ｓ－スルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、－Ｓ－スルフィ

ニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、Ｎ－カルボニルイミノ基、Ｎ－スルホニルイミノ基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、またはインモニウム基を表す。R_3はハロゲン原子、オキシ基、チオ基、アミノ基、またはヘテロ環基を表す。ＹとＺ$_1$は互いに結合して環状構造を形成してもよい。尚、ＹとR_3はシスの形で表示してあるがＹとR_3がトランスの形を含む。）

【請求項４】　前記感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層が、ヒドラジン化合物を含有することを特徴とする請求項１、２または３に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料に関し、特に高感度、低カブリで、且つ現像後の画像保存性に優れた熱現像感光材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、医療や印刷の分野で環境保護や作業性の面から湿式処理に伴う廃液の出ない光熱写真材料が強く望まれており、特に熱現像により高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる、写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が、商品化され急速に普及している。これらの光熱写真材料は、通常、８０℃以上の温度で現像が行われるので、２５～４５℃の範囲で液現像される従来の感光材料と区別され熱現像感光材料と呼ばれている。

【０００３】

従来から、このタイプの熱現像感光材料は、色素で分光増感された高感度のハロゲン化銀粒子、有機銀塩及び還元剤を含む感光層と、該感光層に照射した光が吸収されずに通過して、支持体の界面や中間層や接着層等で乱反射するのを防ぐイラジエーション防止層（ＡＩ層）或いは支持体の反対側に設けるバッキング層（ＢＣ層）から構成され、更には感光層の上やＢＣ層の上に取扱い時の傷付きを防ぐための保護層が設けられている。

【０００４】

一般に、熱現像感光材料は、露光の後に加熱現像のみで画像が形成されるので、処理が簡便であるが、定着工程がないので現像後の画像の保存性を向上させることが重要となっている。現像後の画像保存性の向上のためには、高温度で現像して画像が出るようにするのが良いが、現像温度を余り高温にするとカブリが出易くなり、感度が低下する。そこで一般に、１２０±１０℃付近の温度で現像される。

【０００５】

カブリを下げるためにメルカプト化合物を使用することが、例えば特開昭６３－３０１０３７号、特開平５－３４１４３２号、特表平５－５０９１８２号、特開２０００－１９６８１号等に開示されている。

【０００６】

しかし、これらのメルカプト化合物は、何れもカブリ抑制効果が少なく、また高い感度が得難く、現像後の画像保存性を向上させるにも限度があった。

【０００７】

また、カブリ防止剤として、特定のプロペンニトリル化合物を使用することが開示されており（例えば、特許文献１参照。）、また特定のアルケン化合物を使用することが開示されている（例えば、特許文献２参照。）。しかし、これらの化合物も、現像後の画像保存性向上効果が未だ十分ではなかった。

【０００８】

また、特定のビスフェノール化合物を使用することにより、色調の良好な画像が得られることが開示されているが（例えば、特許文献３参照。）、しかしこれらの化合物も現像後の画像保存性を向上させるには十分ではなかった。

【０００９】

ポリハロメタン化合物は、光や熱励起によりハロゲンラジカルを放出してカブリを低下させることができるので、熱現像感光材料のカブリ抑制剤として提案されている。例えば米国特許３，８７４，９４６号、同４，４５２，８８５号、同４，５４６，０７５号、同４，７５６，９９９号、同５，３４０，７１２号、特公昭５４－１６５号、特開昭５０－１３７１２６号、特開平７－２７８１号、特

開平９－２６５１５０号、特公平２－３２６１４号等を挙げることができる。

【００１０】

ハロゲンの放出効果を上げるために、ポリハロメタン基に結合する基に各種の化学構造が考案されているが、未だ十分な性能を得ているとは言い難い。と言うのも、ハロゲンラジカルの放出能が高い時には、しばしば感度を下げるからであり、ハロゲンラジカルの放出能が小さいとカブリを抑えることが難しく、画像保存性を向上させることが困難になるからである。

【００１１】

【特許文献１】

特表２０００－５１５９９５号公報

【００１２】

【特許文献２】

特開２００２－２０７２７３号公報

【００１３】

【特許文献３】

特開２００２－１６９２４９号公報

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度、低カブリで、熱現像後の画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することにある。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の構成によって達成される。

【００１６】

１．支持体の少なくとも一方の面に、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層に、有機銀塩、還元剤及び前記一般式（１）で表される化合物と前記一般式（２）で表される化合物とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【００１７】

２．前記一般式（１）が、ＸとＷの内、少なくとも一方がシアノ基を表すか、またはＸとＷが互いに結合して環状構造を形成することを特徴とする前記１項に記載の熱現像感光材料。

【００１８】

３．前記感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層が、前記一般式（３）で表される化合物を含有することを特徴とする前記１または２項に記載の熱現像感光材料。

【００１９】

４．前記感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層が、ヒドラジン化合物を含有することを特徴とする前記１、２または３項に記載の熱現像感光材料。

【００２０】

本発明は、前記１及び２項の構成により前記課題を解決したものであるが、また前記一般式（３）で表される化合物、またはヒドラジン化合物を併用することにより、更に高感度、低カブリで且つ現像後の画像保存性に優れた熱現感光材料を提供することができる。

【００２１】

尚、ここで熱現像後の画像保存性とは、熱現像後の耐熱性（カブリの増加防止）及び耐光性（最高濃度の低下と銀色調変化の防止）を言う。

【００２２】

以下に本発明を詳細に説明する。まず、本発明の前記一般式（１）で表される化合物について詳細に説明する。Ｘの表す電子吸引基とは、ハメットの置換基定数σｐが正の値を取りうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル基（ハロゲン置換アルキル等）、置換アルケニル基（シアノビニル等）、置換、無置換のアルキニル基（トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル、ホルミルアセチレニル等）、置換アリール基（シアノフェニル等）、置換、無置換のヘテロ環基（ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等）、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等）、チ

オアシル基（チオホルミル、チオアセチル等）、オキサリル基（メチルオキサリル等）、オキシオキサリル基（エトキサリル等）、－Ｓ－オキサリル基（エチルチオオキサリル等）、オキサモイル基（メチルオキサモイル等）、オキシカルボニル基（エトキシカルボニル、カルボキシル等）、－Ｓ－カルボニル基（エチルチオカルボニル等）、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基（エトキシスルホニル等）、－Ｓ－スルホニル基（エチルチオスルホニル等）、スルファモイル基、オキシスルフィニル基（メトキシスルフィニル等）、－Ｓ－スルフィニル基（メチルチオスルフィニル等）、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基（イミノ、Ｎ－メチルイミノ、Ｎ－フェニルイミノ、Ｎ－ピリジルイミノ、Ｎ－シアノイミノ、Ｎ－ニトロイミノ等）、Ｎ－カルボニルイミノ基（Ｎ－アセチルイミノ、Ｎ－エトキシカルボニルイミノ、Ｎ－エトキサリルイミノ、Ｎ－ホルミルイミノ、Ｎ－トリフルオロアセチルイミノ、Ｎ－カルバモイルイミノ等）、Ｎ－スルホニルイミノ基（Ｎ－メタンスルホニルイミノ、Ｎ－トリフルオロメタンスルホニルイミノ、Ｎ－メトキシスルホニルイミノ、Ｎ－スルファモイルイミノ等）、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基等が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。σｐ値として０．２以上のものが好ましく、０．３以上のものが更に好ましい。

【００２３】

Ｗとしては水素原子、アルキル基（メチル、エチル、トリフルオロメチル等）アルケニル基（ビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等）、アルキニル基（アセチレニル、シアノアセチレニル等）、アリール基（フェニル、クロルフェニル、ニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等）、ヘテロ環基（ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、キノキサリニル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等）の他上記Ｘで説明したようなハロゲン原子、シアノ基、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、－Ｓ－オキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、－Ｓ－カルボニル基、カルバモイル基、チオカルバ

モイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、－Ｓ－スルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、－Ｓ－スルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、Ｎ－カルボニルイミノ基、Ｎ－スルホニルイミノ基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基等が挙げられる。

【００２４】

Ｗとしてはハメットの置換基定数σｐが正の値を取りうる電子吸引基の他、上記したようなアリール基及びヘテロ環基も好ましい。

【００２５】

また、ＸとＷは互いに結合して環状構造を形成してもよい。ＸとＷで形成される環としては、縮合環を有していてもよい飽和ないし不飽和の炭素環またはヘテロ環が挙げられ、環状ケトンであってもよい。ヘテロ環としては、Ｎ、Ｏ及びＳの内の少なくとも１つの原子を１個以上、更には１～２個含むものが好ましい。

【００２６】

R_1としては、ヒドロキシル基またはヒドロキシル基の有機もしくは無機塩が挙げられる。R_2が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基の具体例としては、Ｗとして例示したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロ環基の各例が挙げられる。

【００２７】

また、本発明においては、Ｘ、Ｗ、及びR_2は何れも耐拡散性基を含んでもよい。耐拡散性基とは写真用のカプラーなどにおけるバラスト基と呼ばれるもので、添加された化合物が感光材料の被膜中を移動しないような嵩高い分子量とするものである。

【００２８】

また、本発明においては、Ｘ、Ｗ、及びR_2は銀塩への吸着促進基を含んでいてもよい。銀塩への吸着促進基としては、チオアミド基、脂肪族メルカプト基、芳香族メルカプト基、ヘテロ環メルカプト基及びベンゾトリアゾール、トリアゾール、テトラゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、オキサゾール、チアジアゾー

ル、オキサジアゾール、トリアジン等の５～６員の含窒素ヘテロ環で表される各基が挙げられる。

【００２９】

本発明において、ＸとＷの内、少なくとも一方がシアノ基を表すか、またはＸとＷが互いに結合して環状構造を形成するものは好ましい。

【００３０】

また、本発明において、Ｘ、Ｗ、R_2で表される置換基中にチオエーテル基（－Ｓ－）を含む化合物は好ましい。

【００３１】

また、Ｘ及びＷの内少なくとも一方が下記一般式（１ａ）で表されるアルケン基を有するものは好ましい。

一般式（１ａ）　$-C(R_4)=C(Y_1)(Z_{11})$

上式中、R_4は水素原子または置換基を表し、Y_1及びZ_{11}は各々、水素原子または置換基を表すが、Y_1、Z_{11}の内少なくとも一方は電子求引性基を表す。

【００３２】

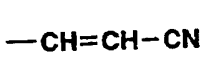
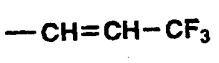
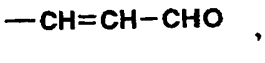
Y_1、Z_{11}の表す置換基の内電子求引性基の例としてはシアノ基、ホルミル基の他、先述したＸ及びＷの電子求引性基として挙げたものが挙げられる。

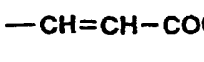
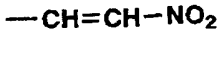
【００３３】

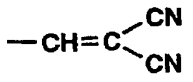
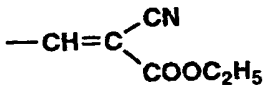
上記一般式（１ａ）で表されるＸ及びＷとしては、例えば次の様な基が挙げられる。

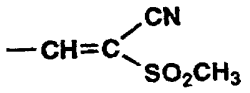
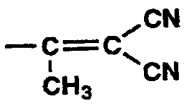
【００３４】

【化４】


,

,

,

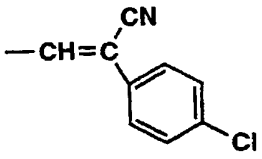
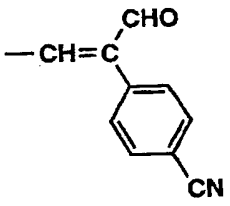

,

,

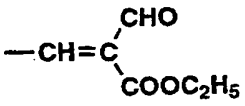
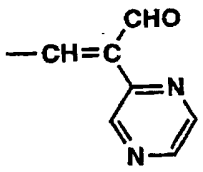

,

,

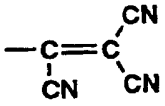
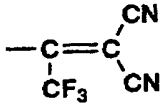

,


【００３５】

【化５】


,

,


,

,


,


【００３６】

また、Ｘ及びＷの内少なくとも一方が次の様なアルキン基を有するものも好ましい。

【００３７】

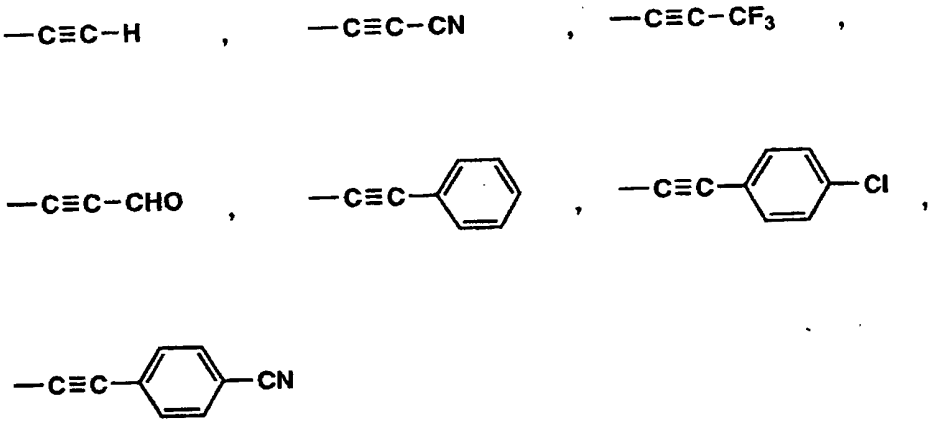
【化６】

【００３８】

R_5は水素原子または置換基を表し、置換基としては先述したＸ及びＷの中で挙げたような電子求引性基が好ましい。上記一般式（１ａ）で表されるＸ及びＷとしては例えば次のような基が挙げられる。

【００３９】

【化７】

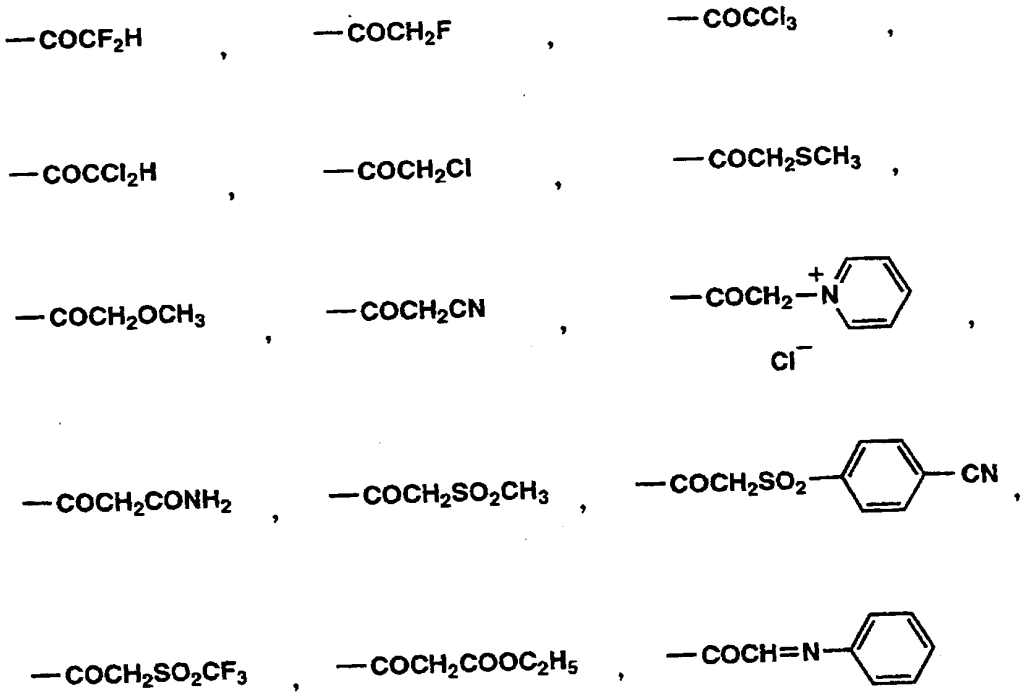


【００４０】

また、Ｘ及びＷの内少なくとも一方が置換アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、及びアルキニルカルボニル基から選ばれるアシル基を有するものも好ましく、Ｘ及びＷとしては例えば次のような基が挙げられる。

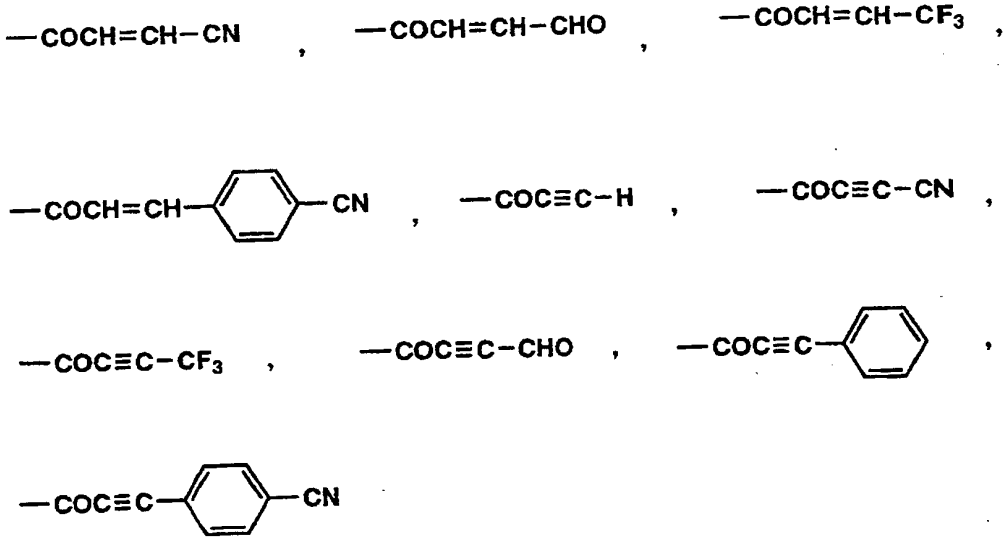
【００４１】

【化８】



【００４２】

【化９】



【００４３】

また、X及びWの内少なくとも一方がオキサリル基を有するものも好ましく、オキサリル基を有するX及びWとしては例えば次のような基が挙げられる。

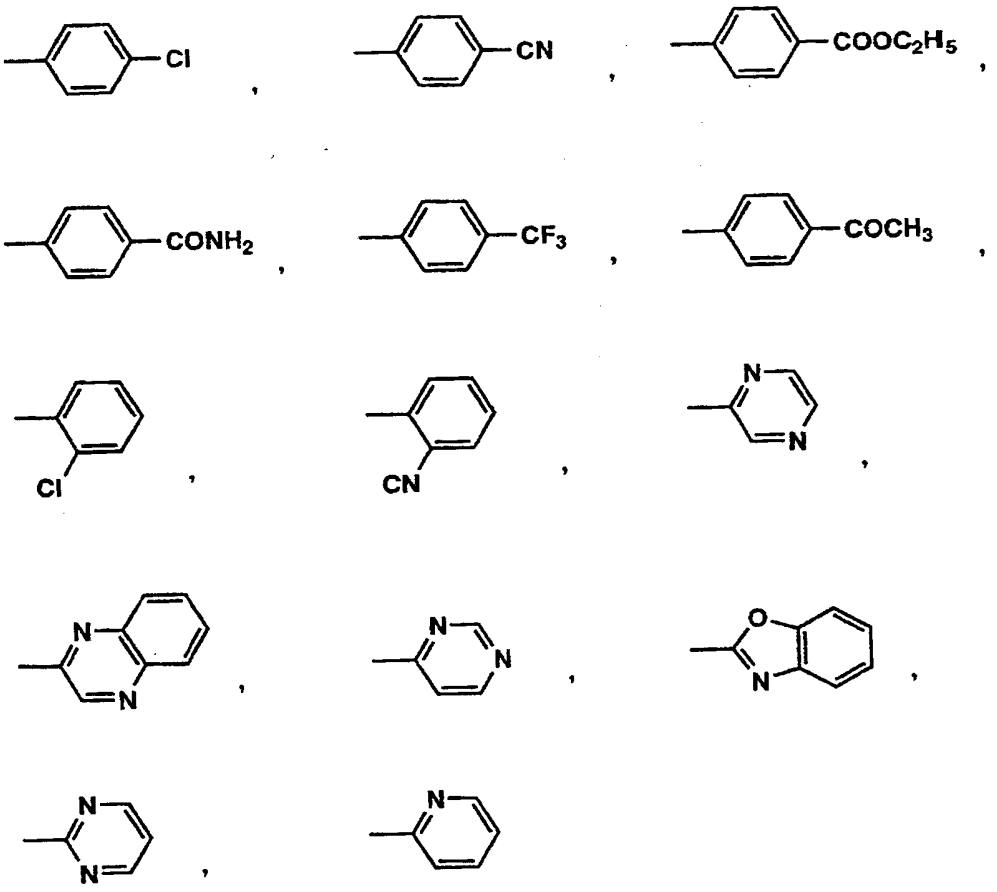
【００４４】

$-COCOCH_3$、$-COCOOC_2H_5$、$-COCONHCH_3$、$-COCOSC_2H_5$、$-COCOOC_2H_4SCH_3$、$-COCONHC_2H_4SCH_3$

また、X及びWの内少なくとも一方が電子求引性基の置換したアリール基または含窒素ヘテロ環基を有するものも好ましく、そのようなX及びWとしては例えば次のような基が挙げられる。

【００４５】

【化１０】



【００４６】

本発明において、一般式（１）で表されるアルケン化合物は、X、W、R_1及

びR$_2$が置換する二重結合に関して異性体構造を取りうるときは総ての異性体を含むものとし、また、ケトーエノールのような互変異性構造を取りうるときも総ての異性体を含むものとする。

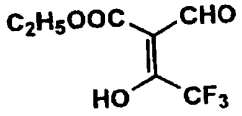
【００４７】

以下に、一般式（１）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

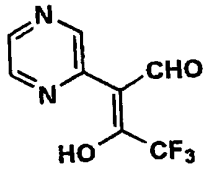
【００４８】

【化１１】

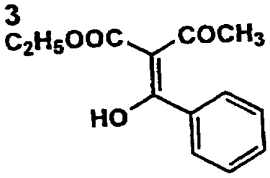
(1)－1



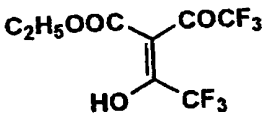
(1)－2



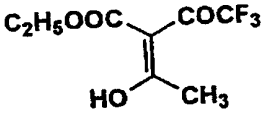
(1)－3



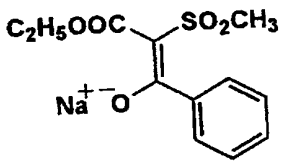
(1)－4



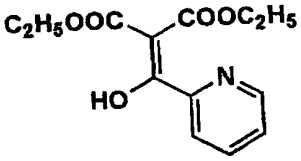
(1)－5



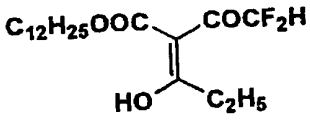
(1)－6



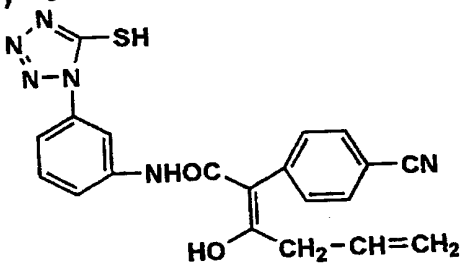
(1)－7



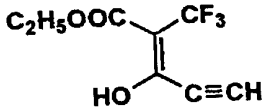
(1)－8



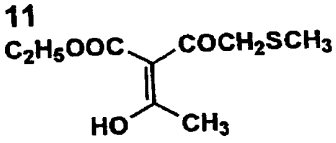
(1)－9



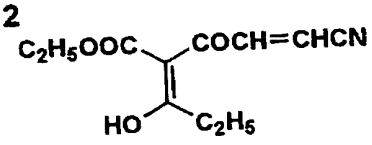
(1)－10



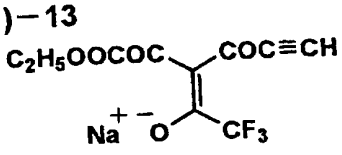
(1)－11



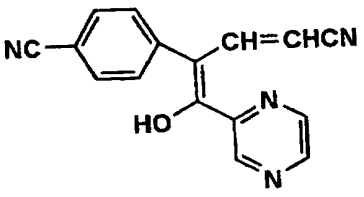
(1)－12



(1)－13



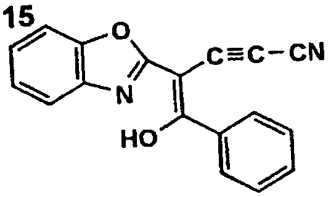
(1)－14



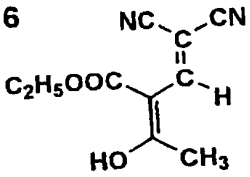
【００４９】

【化１２】

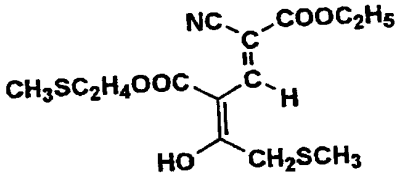
(1)－15



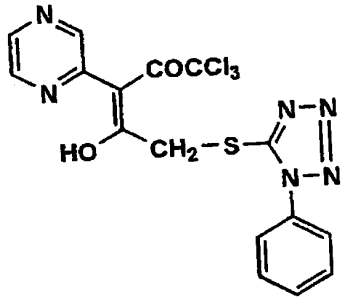
(1)－16



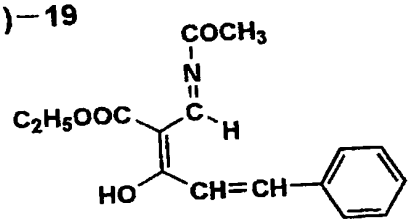
(1)－17



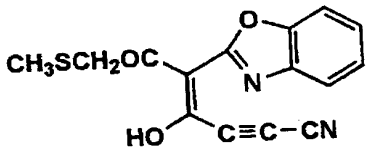
(1)－18



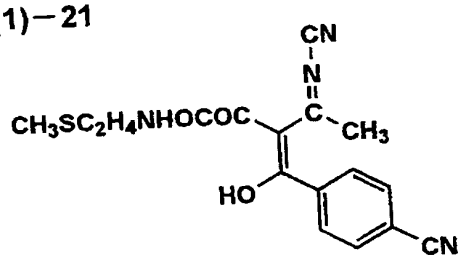
(1)－19



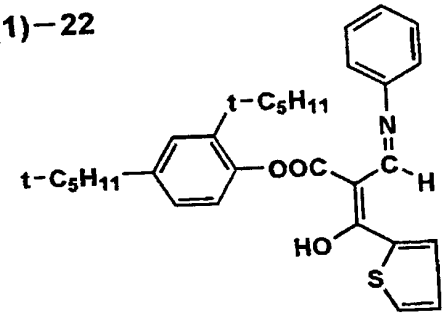
(1)－20



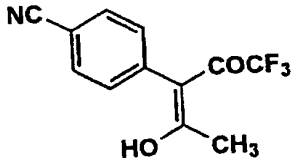
(1)－21



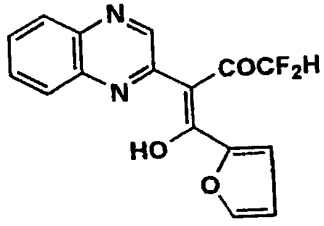
(1)－22



(1)－23



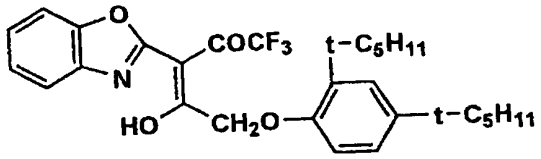
(1)－24



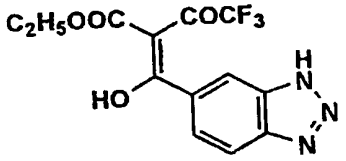
【００５０】

【化１３】

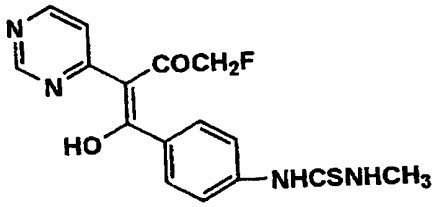
(1)－25



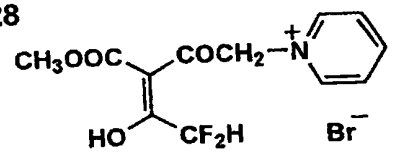
(1)－26



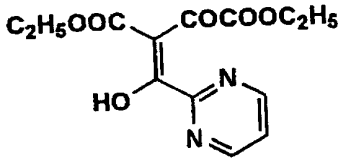
(1)－27



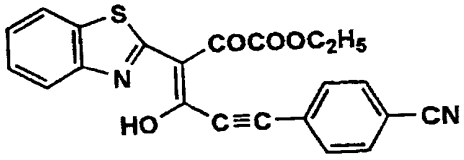
(1)－28



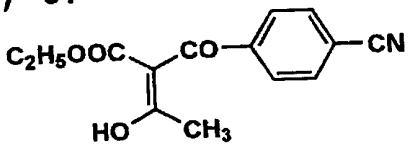
(1)－29



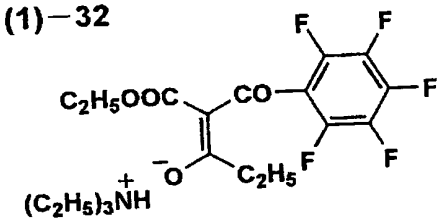
(1)－30



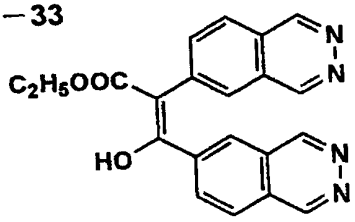
(1)－31



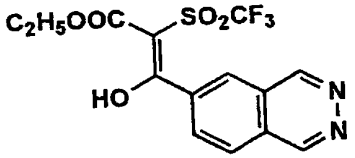
(1)－32



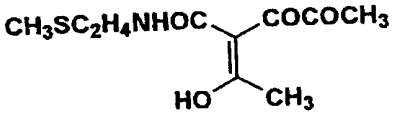
(1)－33



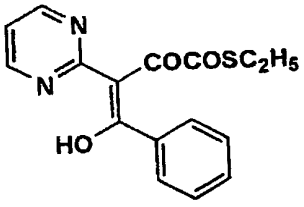
(1)－34



(1)－35



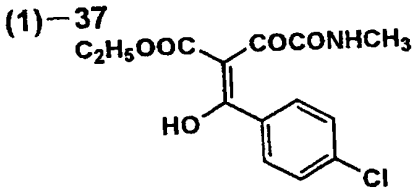
(1)－36



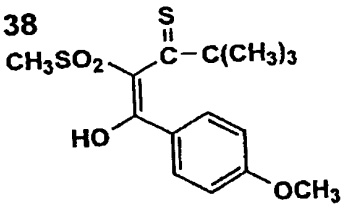
【００５１】

【化１４】

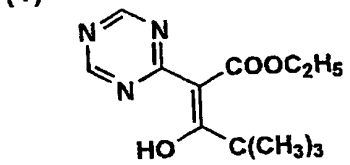
(1)－37



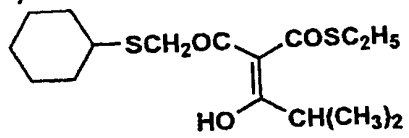
(1)－38



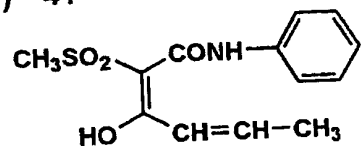
(1)－39



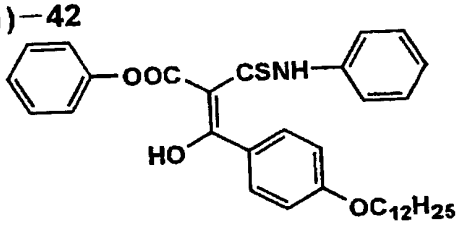
(1)－40



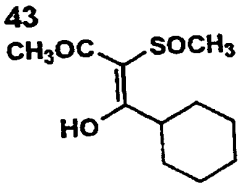
(1)－41



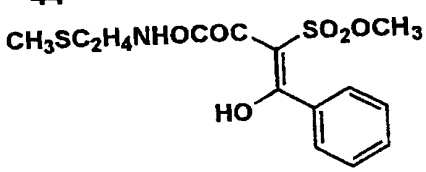
(1)－42



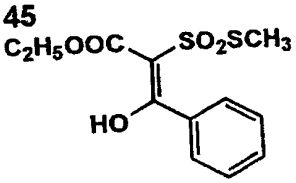
(1)－43



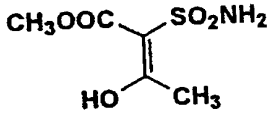
(1)－44



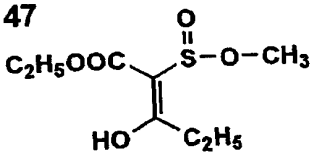
(1)－45



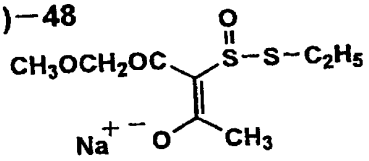
(1)－46



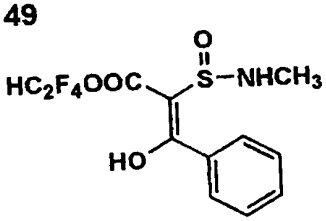
(1)－47



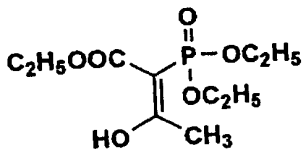
(1)－48



(1)－49



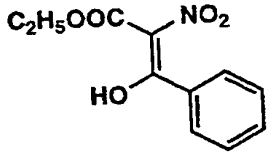
(1)－50



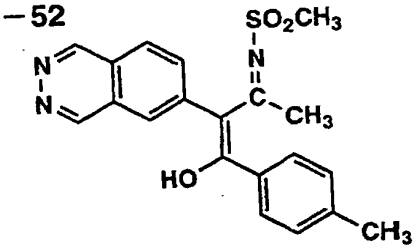
【００５２】

【化１５】

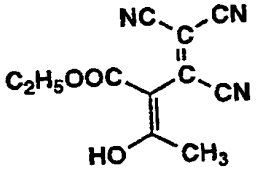
(1)－51



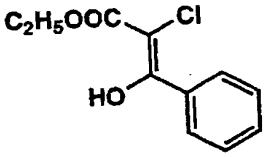
(1)－52



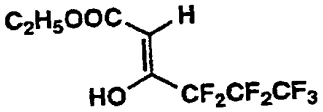
(1)－53



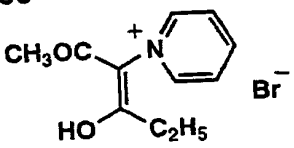
(1)－54



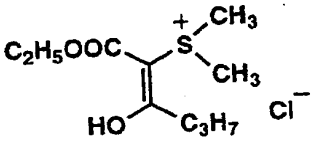
(1)－55



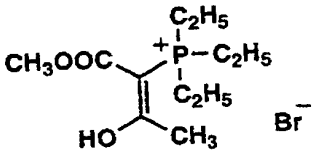
(1)－56



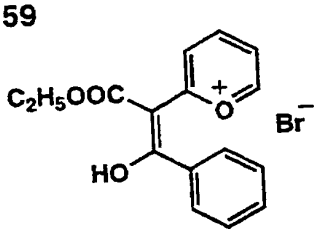
(1)－57



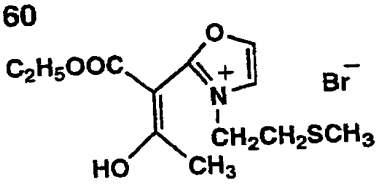
(1)－58



(1)－59



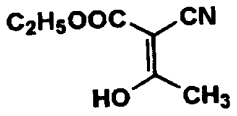
(1)－60



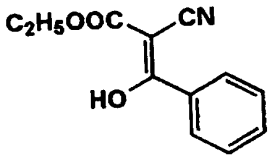
【００５３】

【化１６】

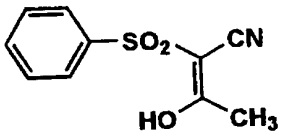
(1)－61



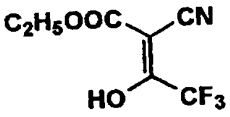
(1)－62



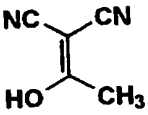
(1)－63



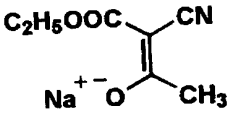
(1)－64



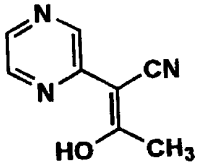
(1)－65



(1)－66

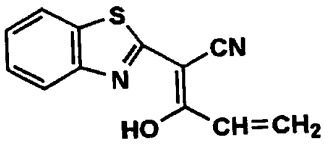


(1)－67

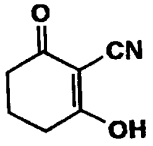


(1)－68

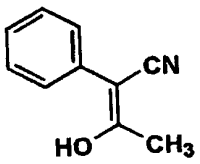
(1)－69



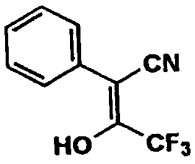
(1)－70



(1)－71



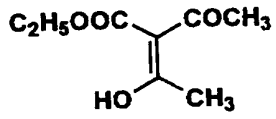
(1)－72



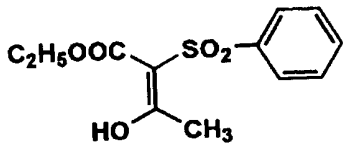
【００５４】

【化１７】

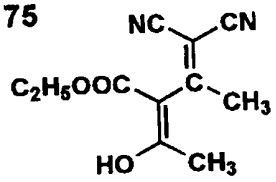
(1)－73



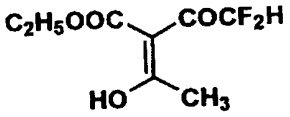
(1)－74



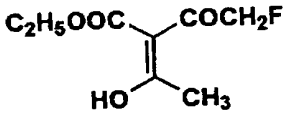
(1)－75



(1)－76



(1)－77



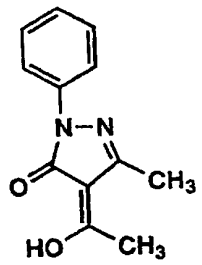
【００５５】

次に、一般式（１）において、ＸとＷが互いに結合して環状構造を形成した具体例を示す。

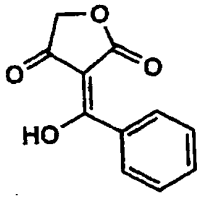
【００５６】

【化１８】

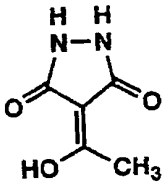
(1)－101



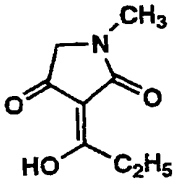
(1)－102



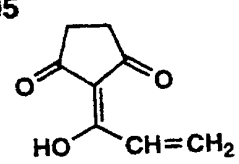
(1)－103



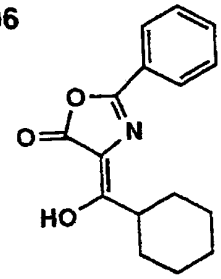
(1)－104



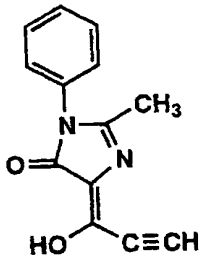
(1)－105



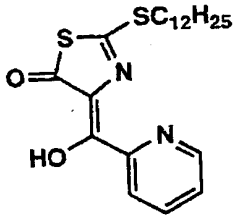
(1)－106



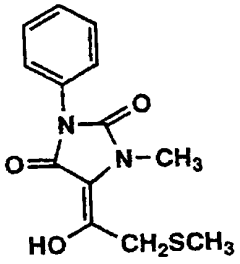
(1)－107



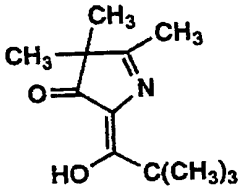
(1)－108



(1)－109



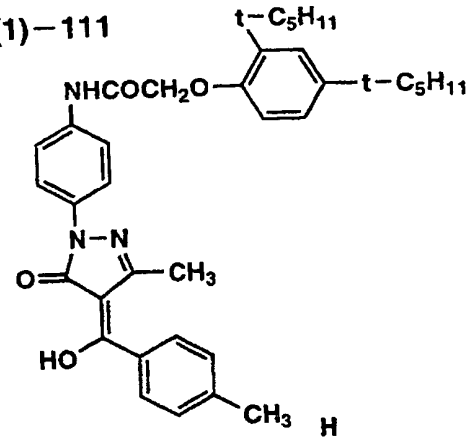
(1)－110



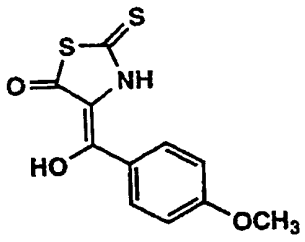
【００５７】

【化１９】

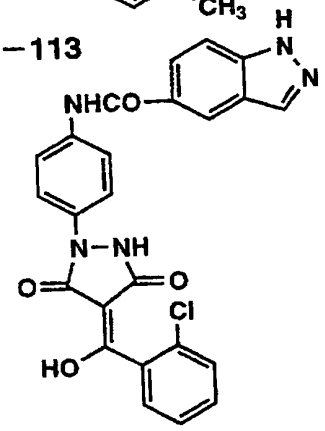
(1)－111



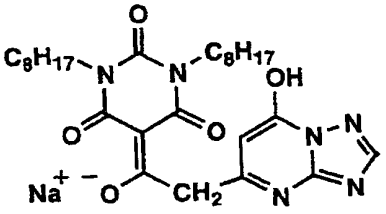
(1)－112



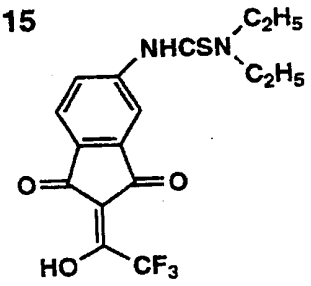
(1)－113



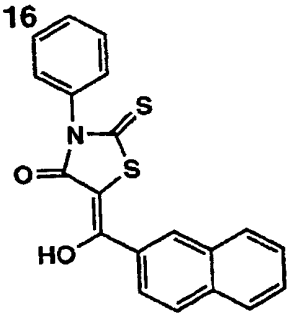
(1)－114



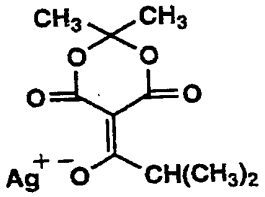
(1)－115



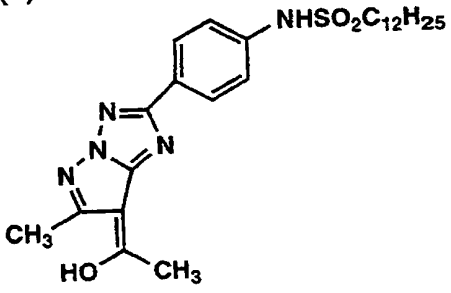
(1)－116



(1)－117



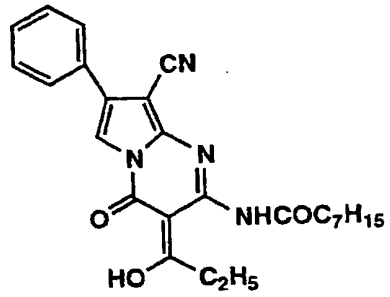
(1)－118



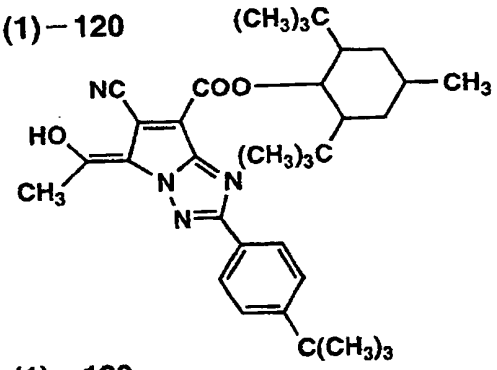
【００５８】

【化２０】

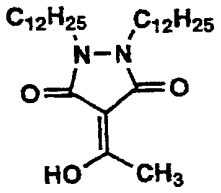
(1)－119



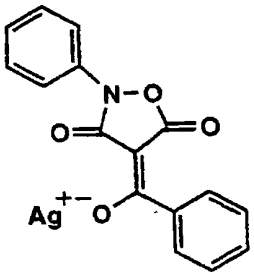
(1)－120



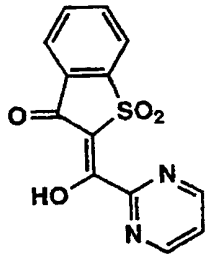
(1)－121



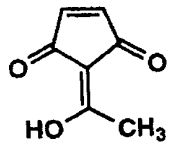
(1)－122



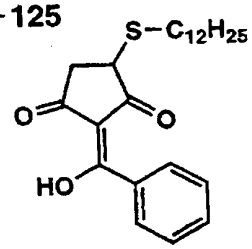
(1)－123



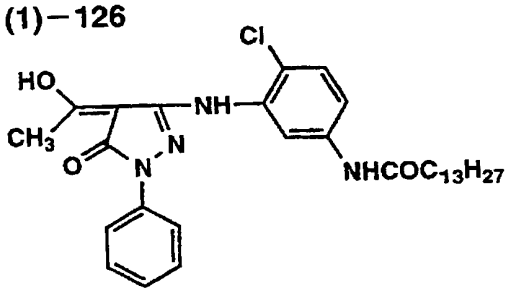
(1)－124



(1)－125



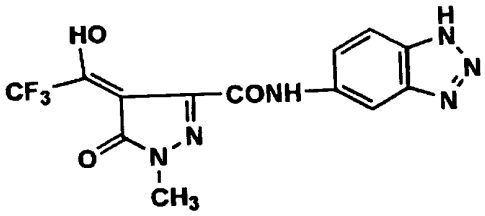
(1)－126



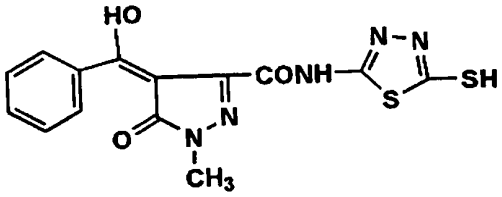
【００５９】

【化２１】

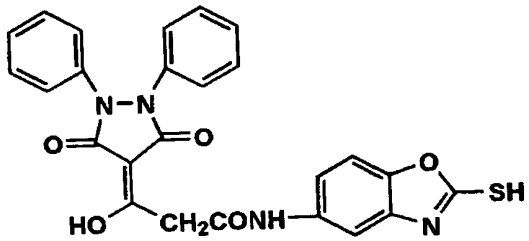
(1)－127



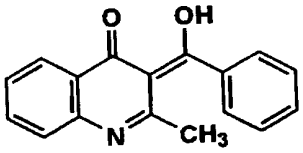
(1)－128



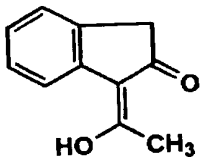
(1)－129



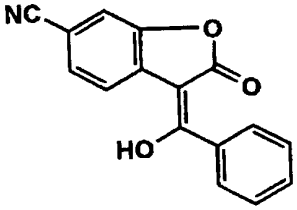
(1)－130



(1)－131



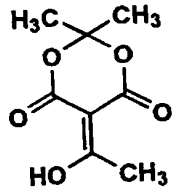
(1)－132



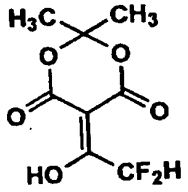
【００６０】

【化２２】

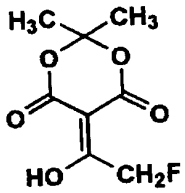
(1)－133



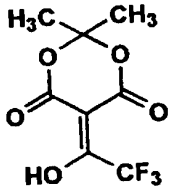
(1)－134



(1)－135



(1)－136



【００６１】

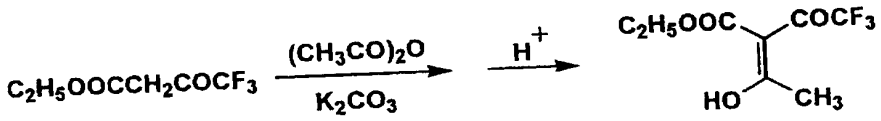
本発明の一般式（１）で表される化合物は種々の方法により合成することができるが、例えば特表２０００－５１５９９５号に記載の合成法を参考にして合成することができる。

【００６２】

例示化合物（１）－５は例えば以下のルートで合成することができる。

【００６３】

【化２３】



【００６４】

本発明の一般式（１）で表されるその他の化合物も同様にして合成することができる。

【００６５】

一般式（１）で表される化合物は、熱現像感光材料の感光層または該感光層側

の非感光層の少なくとも１層に含有させればよいが、好ましくは少なくとも感光層に含有させることである。一般式（１）で表される化合物の添加量は、銀１モルに対して１×１０$^{-8}$～１モルが好ましく、１×１０$^{-6}$～１×１０$^{-1}$モルがより好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-2}$モルが最も好ましい。

【００６６】

一般式（１）で表される化合物は公知の方法に従って感光層や非感光層に添加することができる。すなわち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホオキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して感光層や非感光層用塗布液に添加することができる。また、１μｍ以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

【００６７】

本発明で好ましく用いられる、一般式（２）で表されるビスフェノール化合物について説明する。

【００６８】

式中、Ｚは－Ｓ－基または－Ｃ（R_{13}）（R_{13}'）－基を表しR_{13}、R_{13}'は、各々水素原子または置換基を表す。R_{13}、R_{13}'の表す置換基としては、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、シクロヘキシル、１－メチル－シクロヘキシル、ドデシル等の各基）、アルケニル基（ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基）、アルキニル基（エチニル、プロピニリデン等の各基）、アリール基（フェニル、ナフチル等の各基）、ヘテロ環基（フリル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、トリアジニル、キノリル、テトラヒドロフラニル等の各基）の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。

【００６９】

R_{13}、R_{13}'としては、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

R_{11}、R_{12}、R_{11}'、R_{12}'は、各々置換基を表すが、置換基としては上記R_{13}、R_{13}'の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【００７０】

R_{11}、R_{12}、R_{11}'、R_{12}'として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基等であるが、アルキル基が更に好ましい。

【００７１】

アルキル基上の置換基としては、上記R_{13}、R_{13}'の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【００７２】

R_{11}、R_{12}、R_{11}'、R_{12}'として更に好ましくは、ｔ－ブチル、ｔ－アミル、ｔ－オクチル、１－メチル－シクロヘキシル等の３級アルキル基である。

【００７３】

X_{11}、X_{11}'は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、上記R_{13}、R_{13}'の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

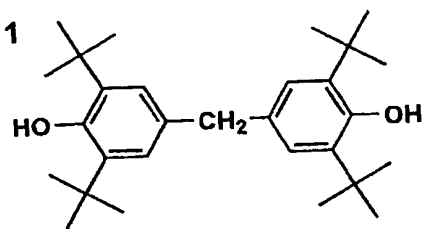
【００７４】

以下に、一般式（２）で表されるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

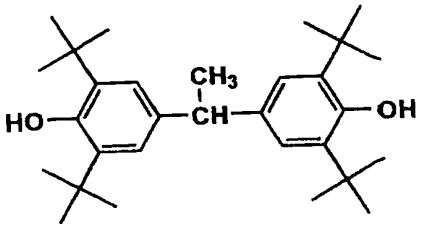
【００７５】

【化２４】

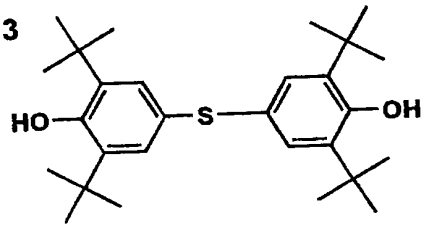
(2)－1



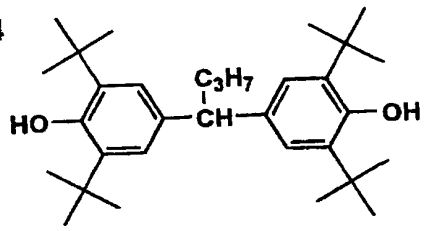
(2)－2



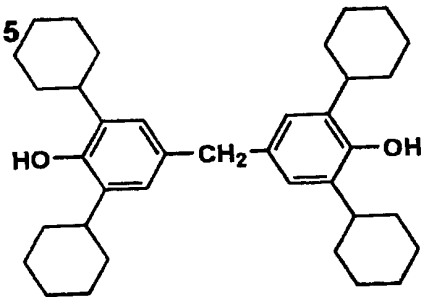
(2)－3



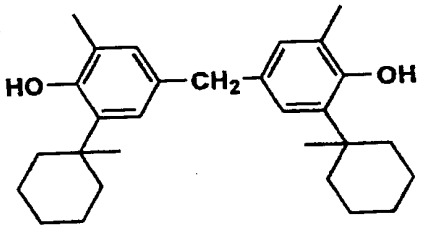
(2)－4



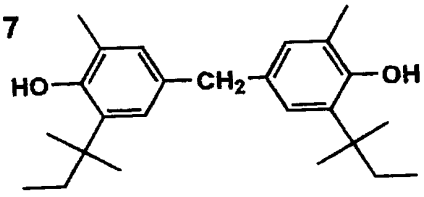
(2)－5



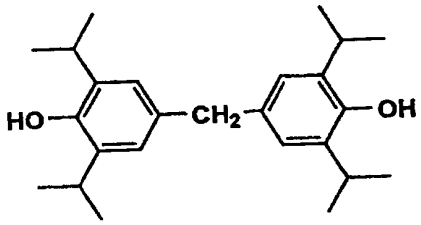
(2)－6



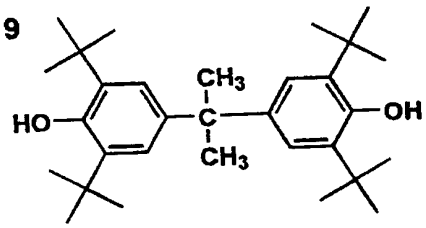
(2)－7



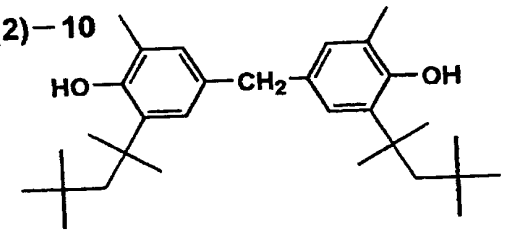
(2)－8



(2)－9



(2)－10



【００７６】

一般式（２）で表される化合物の添加方法としては、一般式（１）で表される化合物の添加方法と、同様な方法で添加することができる。

【００７７】

一般式（２）で表される化合物の、還元剤に対する添加量比（一般式（２）で表される化合物／還元剤（モル比））は、０．００１～０．２の範囲であり、好ましくは０．００５～０．１の範囲である。

【００７８】

本発明で好ましく用いられる、一般式（３）で表される化合物について説明する。

【００７９】

Ｙが表す電子求引性基としては、一般式（１）のＸで表される電子求引性基の具体例と同様の基が挙げられる。Z_1としては、一般式（１）のＷで挙げた具体例と同様の基が挙げられる。ＹとZ_1は一般式（１）のＸとＷと同様に、互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【００８０】

R_3としては、ハロゲン原子、オキシ基（ヒドロキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アミノカルボニルオキシ等）、チオ基（メルカプト、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルチオ、アルケニルチオ、アルキニルチオ、アシルチオ、アルコキシカルボニルチオ、アミノカルボニルチオ等）及びヒドロキシ基、メルカプト基の有機または無機の塩、アミノ基（アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アシルアミノ、オキシカルボニルアミノ、ウレイド、スルホンアミド等）、ヘテロ環基（５～６員の含窒素ヘテロ環）等が挙げられる。

【００８１】

ヘテロ環基としては５～６員の含窒素ヘテロ環であり、好ましくは５～６員の含窒素ヘテロ芳香環で、環内の窒素原子を通して結合するものが更に好ましく、ピロール、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾール等で表されるものであり、具体的にはイミダゾール、ベンゾトリアゾール等が好ましい。

【００８２】

R_3として好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、ヒドロキシまたはメルカプトの有機または無機塩、ヘテロ環残基等が挙げられる。R_3と

して更に好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシの有機または無機塩、ヘテロ環残基が挙げられ、特にヒドロキシ基、ヒドロキシの有機または無機塩が好ましい。

【００８３】

また、本発明においては、Ｙ、Z_1、及びR_3は各々、耐拡散性基または銀塩の吸着促進基を含んでいてもよい。これらの基の具体例としては、一般式（１）のＸ、Ｗ、R_2で挙げた耐拡散性基及び銀塩への吸着促進基を挙げることができる。

【００８４】

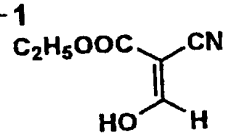
本発明において、一般式（３）で表されるアルケン化合物は、Ｙ、Z_1、R_3及びＨが置換する二重結合に関して異性体構造を取りうるときは総ての異性体を含むものとし、またケトーエノールのような互変異性構造を取りうるときも総ての異性体を含むものとする。

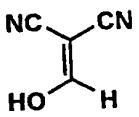
【００８５】

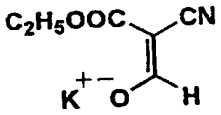
以下に一般式（３）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

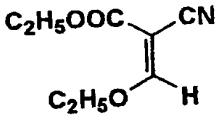
【００８６】

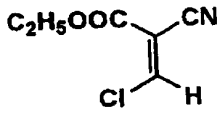
【化２５】

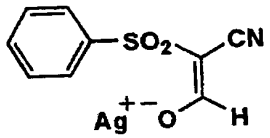
(3)－1


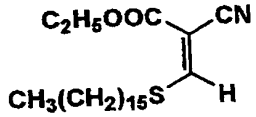
(3)－2


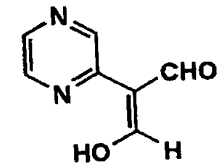
(3)－3


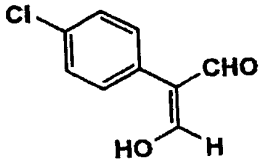
(3)－4


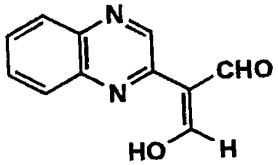
(3)－5


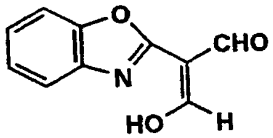
(3)－6


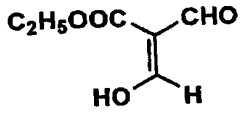
(3)－7


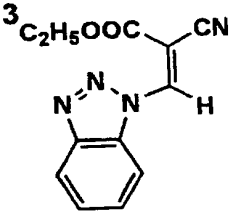
(3)－8


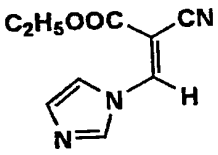
(3)－9


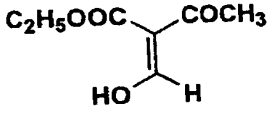
(3)－10


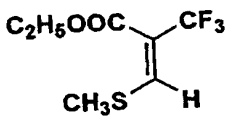
(3)－11


(3)－12


(3)－13


(3)－14


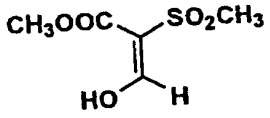
(3)－15


(3)－16


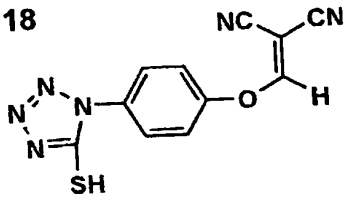
【００８７】

【化２６】

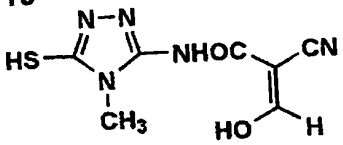
(3)－17



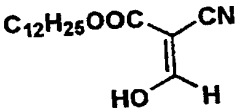
(3)－18



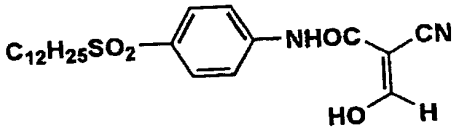
(3)－19



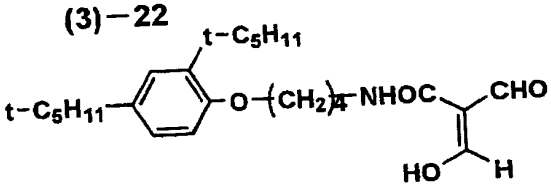
(3)－20



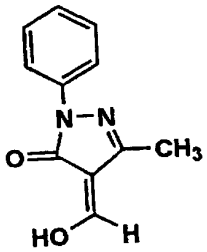
(3)－21



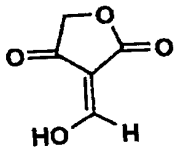
(3)－22



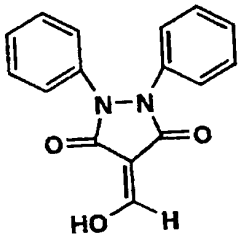
(3)－23



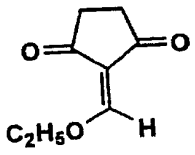
(3)－24



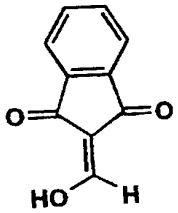
(3)－25



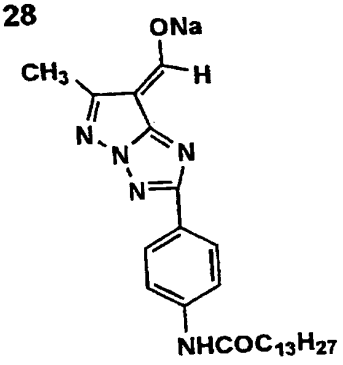
(3)－26



(3)－27



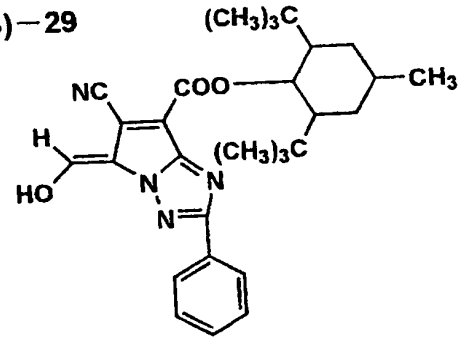
(3)－28



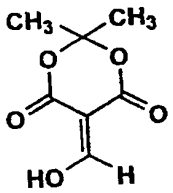
【００８８】

【化２７】

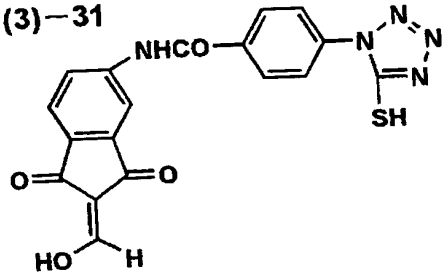
(3)－29



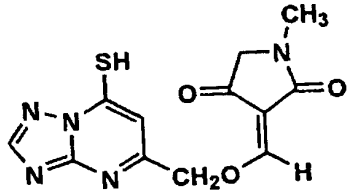
(3)－30



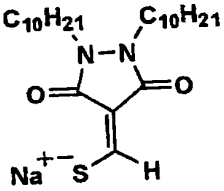
(3)－31



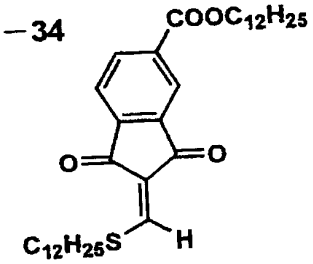
(3)－32



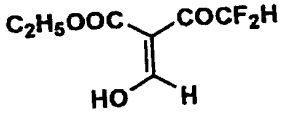
(3)－33



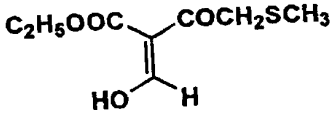
(3)－34



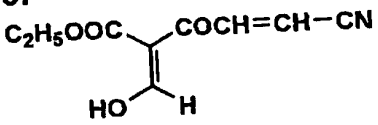
(3)－35



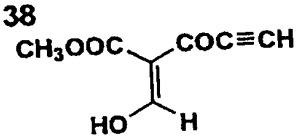
(3)－36



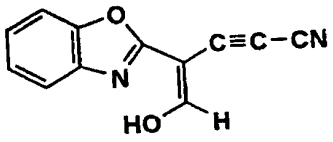
(3)－37



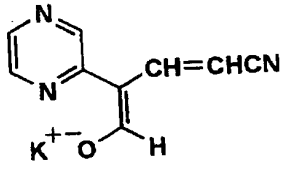
(3)－38



(3)－39



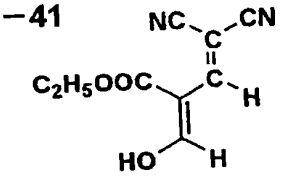
(3)－40



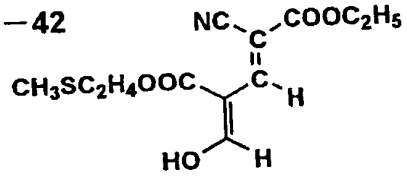
【００８９】

【化２８】

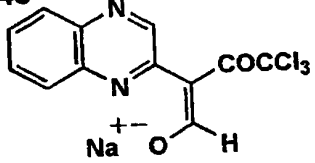
(3)－41



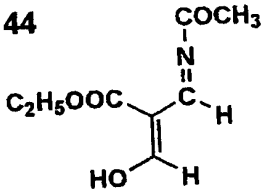
(3)－42



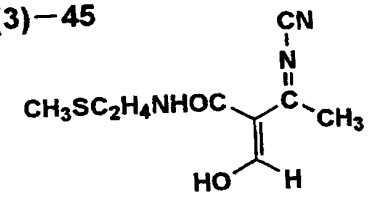
(3)－43



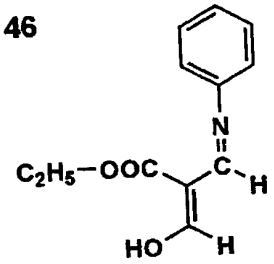
(3)－44



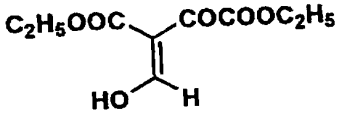
(3)－45



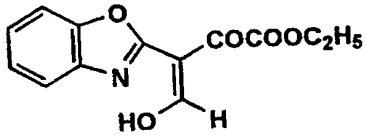
(3)－46



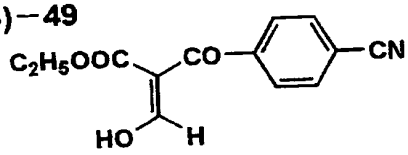
(3)－47



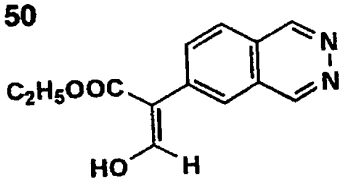
(3)－48



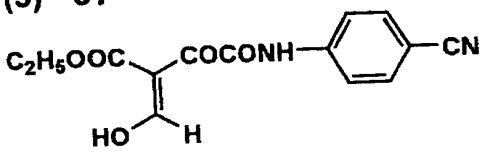
(3)－49



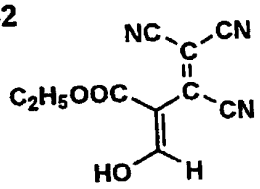
(3)－50



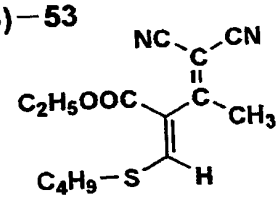
(3)－51



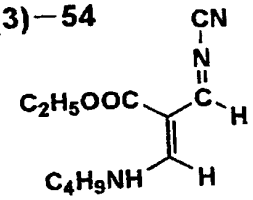
(3)－52



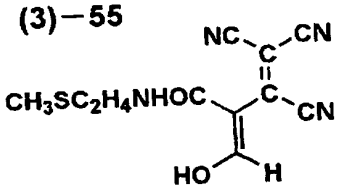
(3)－53



(3)－54



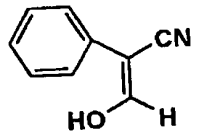
(3)－55



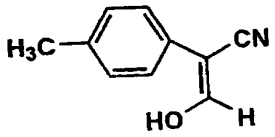
【００９０】

【化２９】

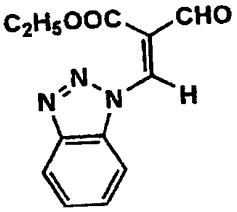
(3)－56



(3)－57



(3)－58



【００９１】

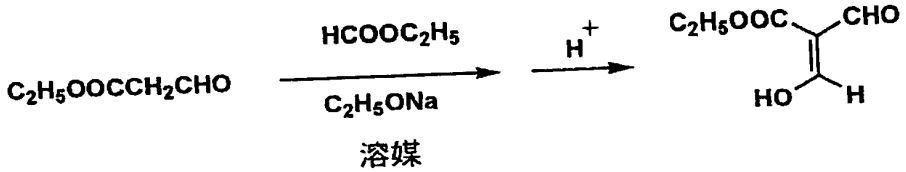
本発明の一般式（３）で表される化合物は種々の方法により合成することができるが、例えば米国特許第５，５４５，５１５号、同第５，６３５，３３９号、特開平１１－１１９３７３号等に記載の合成法を参考にして合成することができる。

【００９２】

例示化合物（３）－１２は例えば以下のルートで合成することができる。

【００９３】

【化３０】



【００９４】

本発明の一般式（３）で表されるその他の化合物も同様にして合成することができる。

【００９５】

一般式（３）で表される化合物は、熱現像感光材料の感光層または該感光層側の非感光層の少なくとも１層に含有させればよいが、好ましくは一般式（１）で表される化合物と同一層に含有させる。一般式（３）で表される化合物の添加量は、銀１モルに対して１×１０$^{-8}$～１モルが好ましく、１×１０$^{-6}$～１×１０$^{-1}$モルがより好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-2}$モルが最も好ましい。

【００９６】

一般式（３）で表される化合物は一般式（１）で表される化合物と同じ方法で感光層や非感光層に添加することができる。すなわち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホオキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して感光層や非感光層用塗布液に添加することができる。また、１μｍ以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

【００９７】

本発明で好ましく用いられるヒドラジン化合物について説明する。

ヒドラジン化合物は－ＮＨＮＨ－基を有する化合物であり、好ましいヒドラジン化合物の代表的なものとして下記一般式（４）で表される化合物が挙げられる。

【００９８】

一般式（４）　　Ｔ－ＮＨＮＨ－ＣＯ－Ｖ

一般式（４）において、Ｔはそれぞれ置換されていてもよいアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、Ｖは水素原子またはブロック基を表す。

【００９９】

Ｔで表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシル等の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基が挙げられ、アリール、ヘテロ環、アシル、シアノの様な種々の置換基が置換されていてもよく、具体的にはトリチル基、ベンジル基等が挙げられる。

【０１００】

Ｔで表されるアリール基としては、ベンゼン環やナフタレン環を含むもので、

これらの環は種々の置換基で置換されていてもよく、好ましい置換基として、直鎖もしくは分岐のアルキル基（好ましくは炭素数１～２０の、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ドデシル、トリフルオロメチル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０の、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ドデシルオキシ等）、脂肪族アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２１のアルキル基を持つもの、例えばアセチルアミノ基、ヘプチルアミノ基等）芳香族アシルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基等が挙げられ、これらの他に例えば上記のような置換または無置換の芳香族環が－ＣＯＮＨ－、－Ｏ－、－SO_2ＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－CH_2ＣＨ＝Ｎ－のような連結基で結合しているものを含む。Ｔで表されるヘテロ環基としては、ピリジル、フリル、チエニル、ピリミジル、ピラジニル、キノキサリニル、キナゾリニル等の各基が挙げられ、その置換基としては上述したアリール基で挙げたような置換基が挙げられる。

【０１０１】

Ｔとしては、フェニル基、トリチル基及びヘテロ環基が好ましく、上述した置換基を有していてもよい。Ｖは水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基としては、例えばアルキル、アリール、ヘテロ環、カルバモイル、オキシカルボニル、オキシ、アミノ等の各基が挙げられ、これらの基には先述したＴへの置換基として挙げた置換基が同様に置換されていてもよい。

【０１０２】

Ｖで表される水素原子以外のブロック基の具体例としては、例えばメチル、メトキシメチル、メチルチオメチル、トリフルオロメチル、フェニル、ナフチル、ピリジル、チエニル、フリル、エトキシ、ｔ－ブトキシ、Ｎ－メチルカルバモイル、エトキシカルボニル、アニリノ、ブチルアミノ、オクチルアミノ等の各基が挙げられる。

【０１０３】

ヒドラジン化合物は、米国特許第４，２６９，９２９号、同第５，５４５，５１５号、特表平１０－５１２０６１号、特開平９－１５２７０２号、特開平８－２８６３４０号、特開平９－１５２７００号、特開平９－１５２７０１号、特開

平９－１５２７０３号、特開平９－１５２７０４号等の記載を参考にして合成することができる。

【０１０４】

ヒドラジン化合物を感光層や非感光層に含有させるには、メタノールやエタノール等のアルコール類、エチレングリコール類、エーテル類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等にヒドラジン化合物を溶解して上記層の塗布液に添加して含有させることができる。また、ヒドラジン化合物を１μｍ以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。その添加量は、銀１モル当たり１×１０$^{-8}$～１モルで使用でき、１×１０$^{-6}$～１×１０$^{-1}$モルが好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-2}$モルが更に好ましい。

【０１０５】

本発明に好ましく用いられるヒドラジン化合物としては、例えば米国特許第５，５４５，５１５号、特表平１０－５１２０６１号、特開２００２－２６８１７６号等に記載のヒドラジン化合物を挙げることができる。

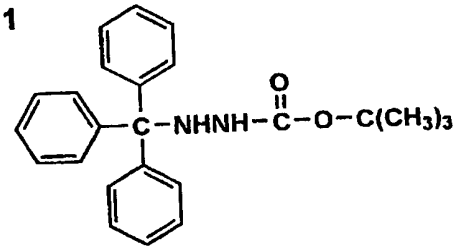
【０１０６】

以下にヒドラジン化合物の具体例を挙げる。

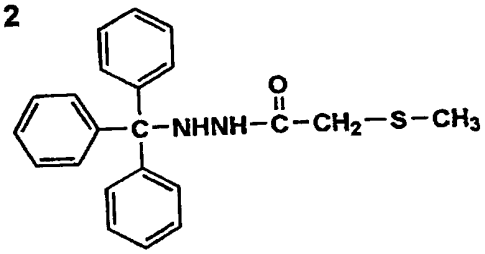
【０１０７】

【化３１】

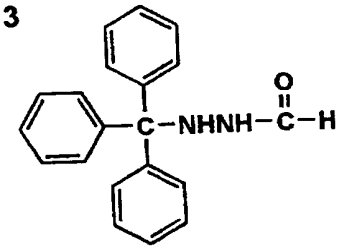
4－1



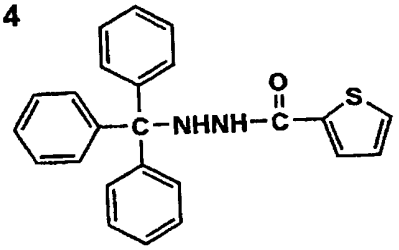
4－2



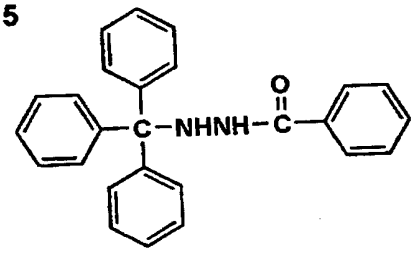
4－3



4－4



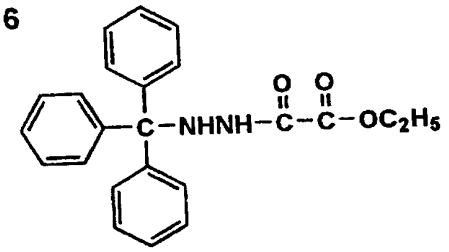
4－5



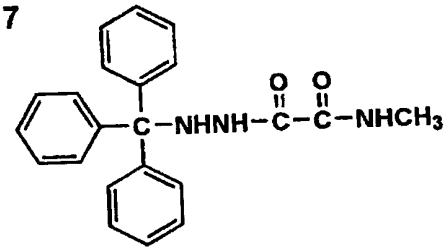
【０１０８】

【化３２】

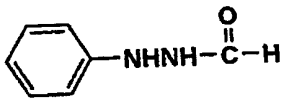
4－6



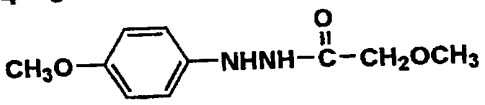
4－7



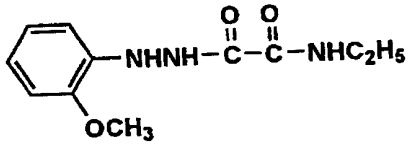
4－8



4－9



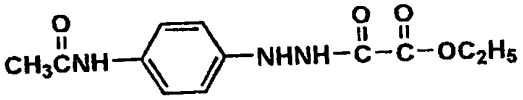
4－10



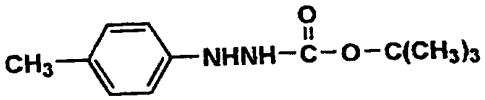
【０１０９】

【化３３】

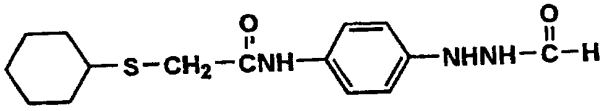
4－11



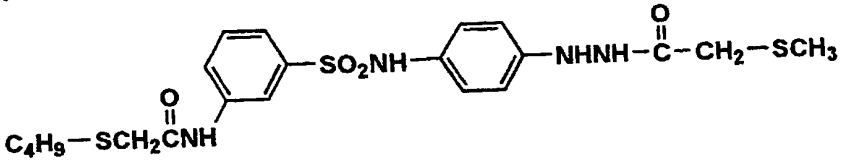
4－12



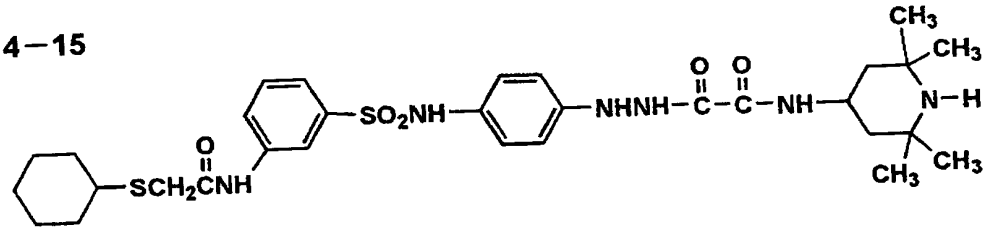
4－13



4－14



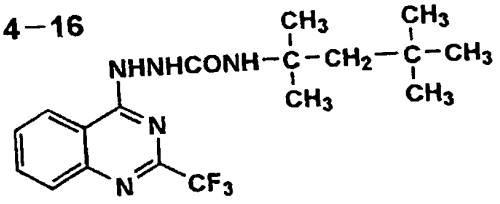
4－15



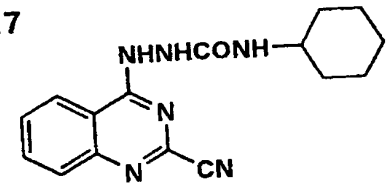
【０１１０】

【化３４】

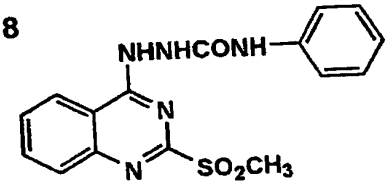
4－16



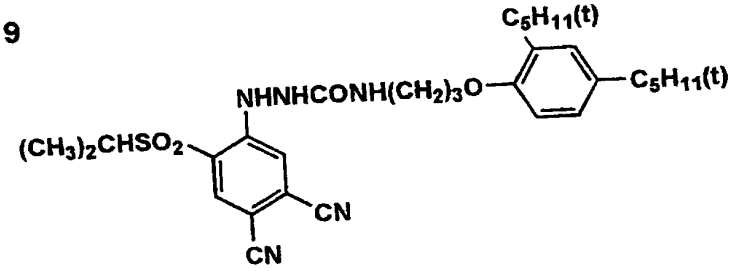
4－17



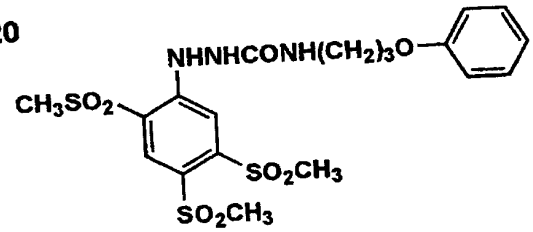
4－18



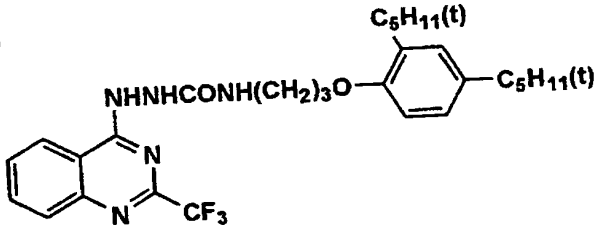
4－19



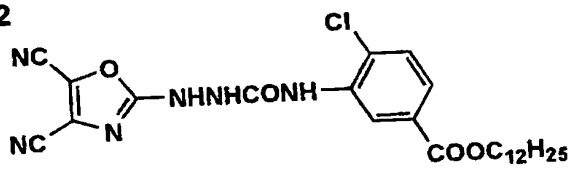
4－20



4－21



4－22



【０１１１】

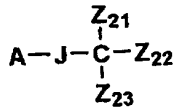
本発明で好ましく用いられるポリハロメタン化合物の具体例としては、下記一

般式（５）の化合物が挙げられる。

【０１１２】

【化３５】

一般式(5)



【０１１３】

式中、Ａはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Z_{21}、Z_{22}、及びZ_{23}は各々、水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはアリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。Ｊは－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ－または－SO_2－を含む基であるが、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ－または－SO_2－は、－Ｃ（Z_1）（Z_2）（Z_3）のＣと直結しているものとする。

【０１１４】

Ａで表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、一般式（１）のＷで説明したものと同様な基が挙げられる。

【０１１５】

Ａで表されるアリール基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数６～３０の単環または２環のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【０１１６】

Ａで表される複素環基は、Ｎ、ＯまたはＳ原子の少なくとも一つを含む３～１０員の飽和または不飽和の複素環基であり、これらは単環であっても、更に他の環と縮合環を形成してもよい。複素環基として好ましくは、縮合環を有してもよい５～６員の不飽和複素環基であり、より好ましくは縮合環を有してもよい５～６員の芳香族複素環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有してもよい５～６員の芳香族複素環基であり、特に好ましくは窒素原子を１～４個含む

縮合環を有してもよい５～６員の芳香族複素環基である。

【０１１７】

このような複素環基における複素環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデン等であり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールである。

【０１１８】

Ａで表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及び複素環基は、－Ｊ－Ｃ（Z_{21}）（Z_{22}）（Z_{23}）の他に置換基を有してもよく、該置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、複素環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基

、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【０１１９】

Z_{21}、Z_{22}及びZ_{23}として好ましくは、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、複素環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素、臭素、沃素原子であり、更に好ましくは塩素、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【０１２０】

Ｊは－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ－、または－SO_2－を含む基を表すが、好ましくは－SO_2－または－Ｃ（＝Ｏ）－を含む基である。

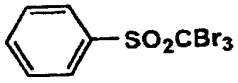
【０１２１】

これらの化合物の具体例を以下に挙げる。

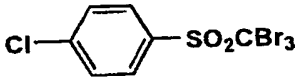
【０１２２】

【化３６】

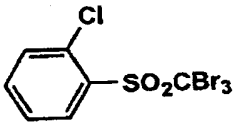
5－1



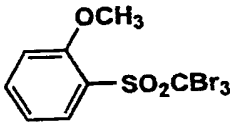
5－2



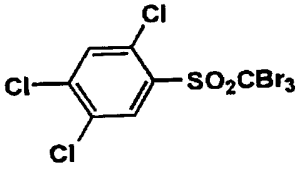
5－3



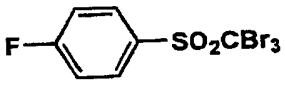
5－4



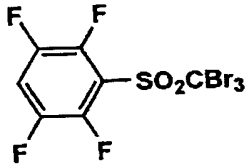
5－5



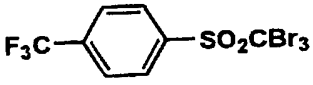
5－6



5－7



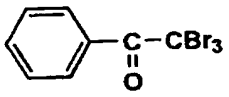
5－8



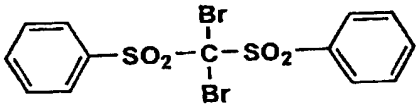
【０１２３】

【化３７】

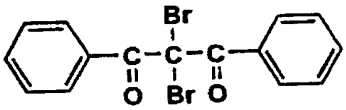
5－9



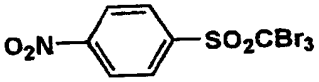
5－10



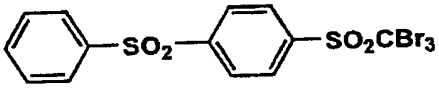
5－11



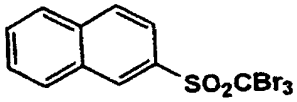
5－12



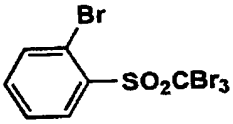
5－13



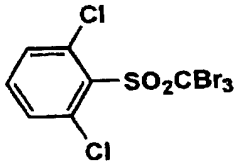
5－14



5－15



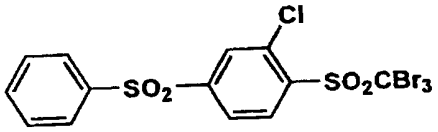
5－16



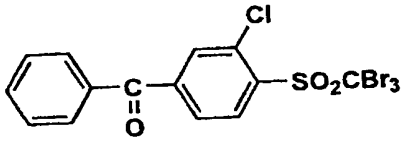
【０１２４】

【化３８】

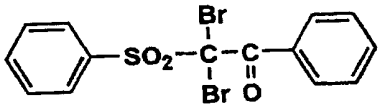
5－17



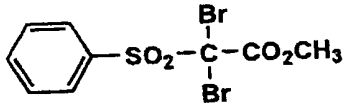
5－18



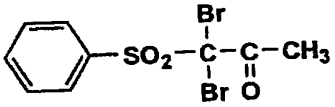
5－19



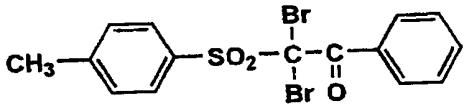
5－20



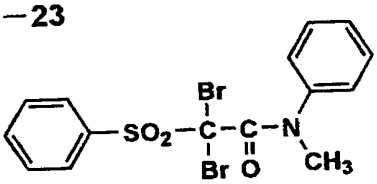
5－21



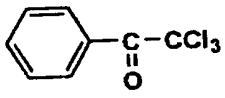
5－22



5－23



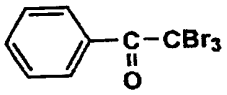
5－24



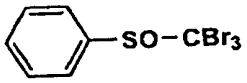
【０１２５】

【化３９】

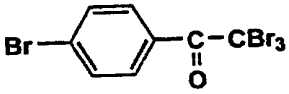
5－25



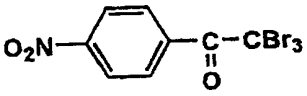
5－26



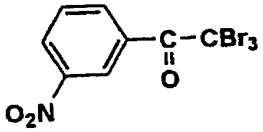
5－27



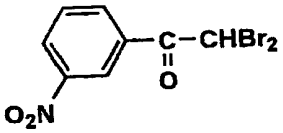
5－28



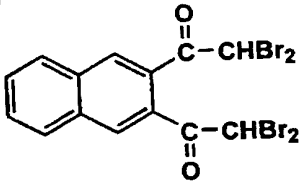
5－29



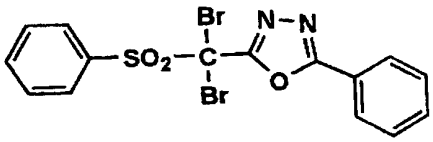
5－30



5－31



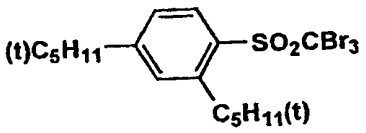
5－32



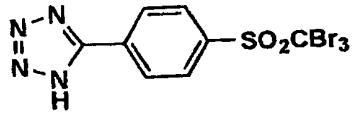
【０１２６】

【化４０】

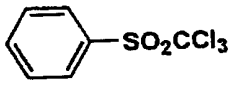
5－33



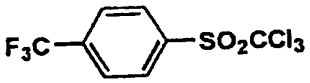
5－34



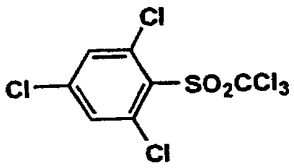
5－35



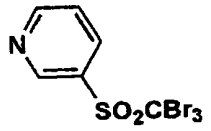
5－36



5－37



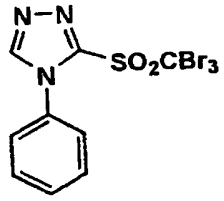
5－38



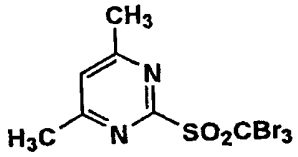
【０１２７】

【化４１】

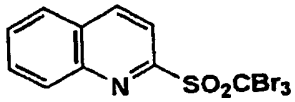
5－39



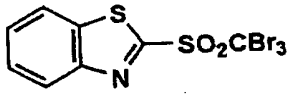
5－40



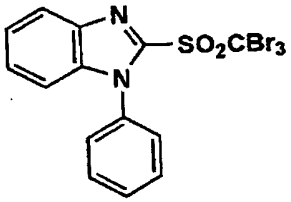
5－41



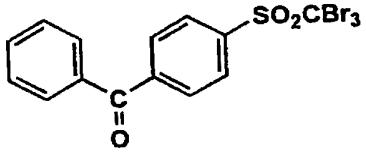
5－42



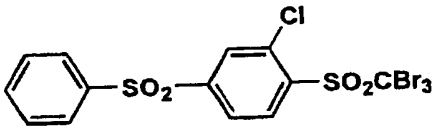
5－43



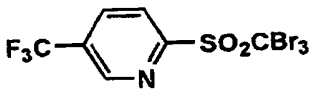
5－44



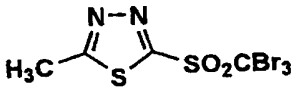
5－45



5－46



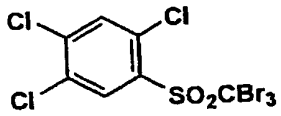
5－47



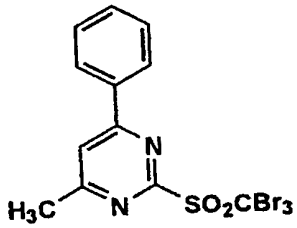
【０１２８】

【化４２】

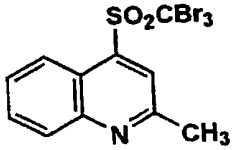
5－48



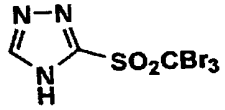
5－49



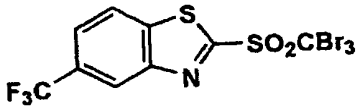
5－50



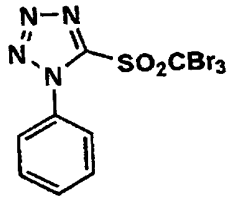
5－51



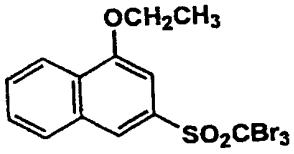
5－52



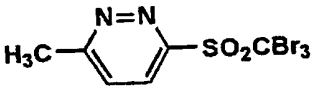
5－53



5－54



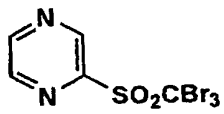
5－55



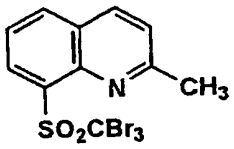
【０１２９】

【化４３】

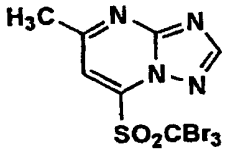
5－56



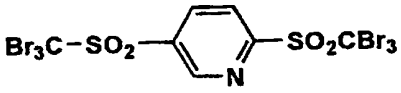
5－57



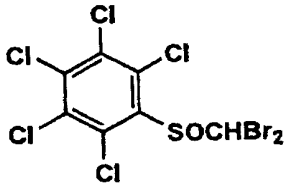
5－58



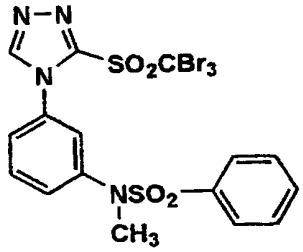
5－59



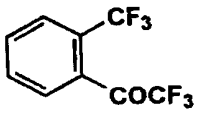
5－60



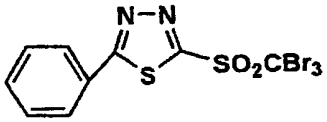
5－61



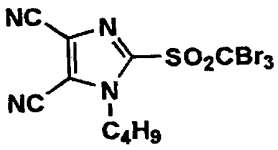
5－62



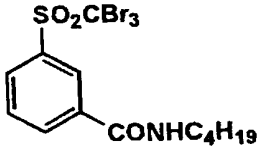
5－63



5－64



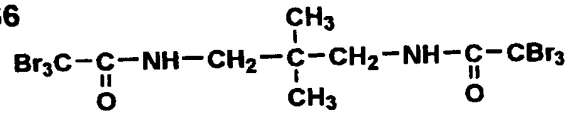
5－65



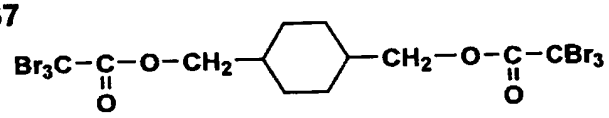
【０１３０】

【化４４】

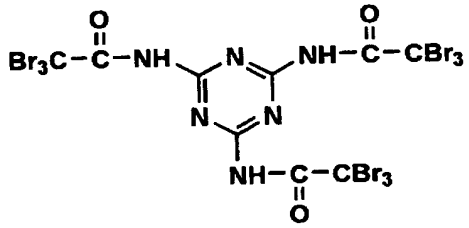
5－66



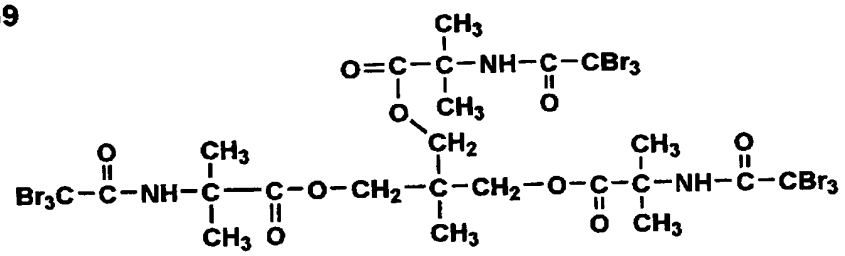
5－67



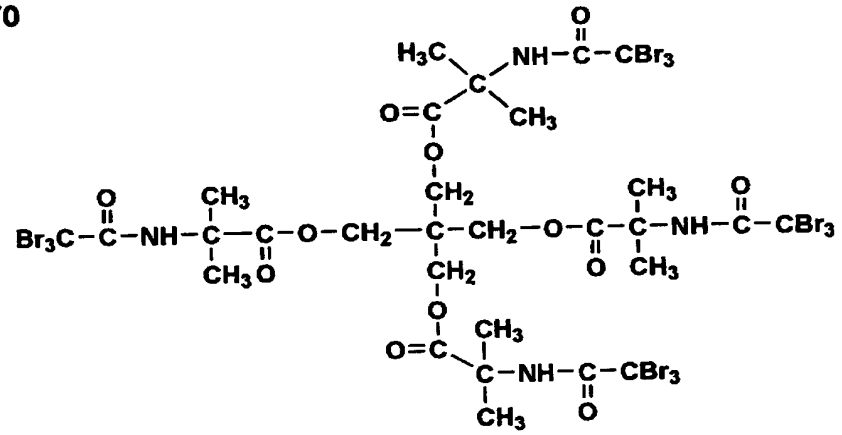
5－68



5－69



5－70



【０１３１】

ポリハロメタン化合物は、感光層及びその隣接層の少なくとも１層中に含有させればよいが、少なくとも感光層に含有させることが好ましい。

【０１３２】

ポリハロメタン化合物は、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチル

エチルケトンやアセトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系やヘキサンやデカン等の非芳香族系等の有機溶媒に溶解して添加してもよいし、水に分散してもよいし、粉末や錠剤にして直接添加してもよい。

【０１３３】

使用量は、銀１モル当たり１×１０$^{-8}$～１モルで使用でき、１×１０$^{-6}$～１×１０$^{-1}$モルが好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-1}$モルが更に好ましい。この範囲より少ないと目的とする画像保存性の向上効果が得難く、一方、この範囲を超えると軟調になったり塗膜が弱くなったりして好ましくない。

【０１３４】

本発明においては、フタラジン化合物を併用することが好ましい。フタラジン化合物とは、フタラジン、及びフタラジン環に各種置換基を導入して得られる化合物を意味する。本発明において好ましいフタラジン化合物は、フタラジン環に下記置換基を導入した化合物である。

【０１３５】

置換基：ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族基、複素環基等。これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアルコキシ基の炭素数は、それぞれ１～６０が好ましく、１～４０が特に好ましい。炭素数が６０を超えるとカブリ抑制、色調、保存性において良い効果が得られなくなる。上記置換基の置換位置としては、フタラジン環の２及び３位を除く１～８位までの位置に導入することができる。

【０１３６】

本発明に用いられるフタラジン化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【０１３７】

ｆ１：フタラジン

ｆ２：６－アミノフタラジン

ｆ３：５－メチルフタラジン

ｆ４：６－クロロフタラジン

ｆ５：６－ｉ－プロピルフタラジン

ｆ６：６－（４，６－ジ－ｔ－アミルフェニル）フタラジン

ｆ７：６－フェニルフタラジン

ｆ８：６－メトキシフタラジン

ｆ９：１，４－ジメチルフタラジン

ｆ１０：５，６－ジメトキシフタラジン

ｆ１１：６－ｉ－ブチルフタラジン

フタラジン化合物は、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系やヘキサンやデカン等の非芳香族系等の有機溶媒に溶解して添加してもよいし、水に分散してもよいし、粉末や錠剤にして直接添加してもよい。使用量は、銀１モル当たり1×10^{-8}～１モルで使用でき、1×10^{-6}～1×10^{-1}モルが好ましく、1×10^{-4}～1×10^{-1}モルが更に好ましい。この範囲より少ないと、画像保存性の向上効果が得難く、この範囲を超えると、軟調になったり、塗膜が弱くなったりして好ましくない。

【０１３８】

次に、本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀粒子、分光増感色素、有機銀塩、還元剤、結合剤、架橋剤、その他の素材等について順次説明する。

【０１３９】

熱現像感光材料の感光層中に含有する感光性ハロゲン化銀粒子は、シングルジェットもしくはダブルジェット法等の写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等の何れかの方法で予め調製し、次いで本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することができる。この場合に、感光性ハロゲン化銀粒子と有機銀塩の接触を十分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀粒子を調製する時の保護ポリマーとして、米国特許３，７０６，５６４号、同３，７０６，５６５号、同３，７１３，８３３号、同３，７４８，１４３号、英国特許１，３６２，９７０号等に記載されたポリビニルアセタール類等のゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許１，３

５４，１８６号に記載されるような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、または米国特許４，０７６，５３９号に記載されるように、感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することができる。

【０１４０】

感光性ハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁を低く抑えるために、また、良好な画質を得るために、粒子サイズの小さいものが好ましい。平均粒径で０．１μｍ以下、好ましくは０．０１～０．１μｍ、特に０．０２～０．０８μｍが好ましい。ハロゲン化銀粒子の形状には特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子を用いることができる。また、ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

【０１４１】

感光性ハロゲン化銀粒子の量は、ハロゲン化銀と有機銀塩の合計質量に対し５０質量％以下が適当であり、好ましくは２５～０．１質量％、更に好ましくは１５～０．１質量％の範囲である。感光性ハロゲン化銀粒子として、ハロゲン化銀の形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させてもよく、この工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は、生産時の消費エネルギーを最小にするため適宜設定することができるが、通常、反応温度は－２３～７４℃、その反応時間は０．１秒～７２時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。

【０１４２】

上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀粒子は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物またはこれらの組合せによって化学増感することができる。この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許４，０３６，６５０号、英国特許１，５１８，８５０号、特開昭５１－２２４３０号、同５１－７８３１９号、同５１－８１１２４号等に記載されている。

【０１４３】

また、ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第３，９８０，４８２号に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【０１４４】

また、これらの感光性ハロゲン化銀粒子には、照度不軌や、階調調整のために元素周期律表の６族から１０族に属する金属、例えばＲｈ、Ｒｕ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｏｓ、Ｆｅ等のイオン、その錯体または錯イオンを含有させることができる。特に元素周期律表の６族から１０族に属する金属のイオンまたは錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕが好ましく、更に本発明の熱現像感光材料の場合にはＲｈ、Ｒｅ、Ｒｕ、Ｉｒ、及びＯｓから選ばれることが好ましい。

【０１４５】

これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式（６）で表される６配位錯体が好ましい。

【０１４６】

一般式（６）　$〔ML_6〕^m$

一般式（６）において、Ｍは元素周期表の６～１０族の元素から選ばれる遷移金属、Ｌは架橋配位子、ｍは０、１－、２－または３－を表す。Ｌで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の１つまたは２つを占めることが好ましい。Ｌは同一でもよく、また異なっていてもよい。Ｍとして特に好ましい具体例は、イリジウム（Ｉｒ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、レニウム（Ｒｅ）及びオスミウム（Ｏｓ）である。

【０１４７】

以下に遷移金属配位錯体のナトリウム塩の具体例を示す。便宜上ナトリウムは

標記していないが、３価の場合は３個、２価の場合は２個のナトリウム原子からなる塩である。

【０１４８】

１：$[RhCl_6]^{3-}$

２：$[RuCl_6]^{3-}$

３：$[ReCl_6]^{3-}$

４：$[RuBr_6]^{3-}$

５：$[OsCl_6]^{3-}$

６：$[CrCl_6]^{3-}$

７：$[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$

８：$[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$

９：$[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$

１０：$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$

１１：$[Re(NO)Cl_5]^{2-}$

１２：$[Re(NO)CN_5]^{2-}$

１３：$[Re(NO)ClCN_4]^{2-}$

１４：$[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$

１５：$[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$

１６：$[Ru(NO)CN_5]^{2-}$

１７：$[Fe(CN)_6]^{3-}$

１８：$[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$

１９：$[Os(NO)Cl_5]^{2-}$

２０：$[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$

２１：$[Re(NO)Cl_5]^{-}$

２２：$[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$

２３：$[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$

２４：$[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$

２５：$[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$

２６：$[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$

２７：〔ＩｒＣｌ$_6$〕$^{3-}$

２８：〔ＩｒＣｌ$_6$〕$^{2-}$

これらの金属のイオンまたは錯体イオンは１種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を２種以上併用してもよい。また、ナトリウム塩以外にカリウム塩やリチウム塩でもよいし、セシウム塩等任意に選択することができる。これらの金属のイオンまたは錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀１モル当たり１×１０$^{-9}$～１×１０$^{-2}$モルが適当であり、好ましくは１×１０$^{-8}$～１×１０$^{-4}$モルである。これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭６３－２９６０３号、特開平２－３０６２３６号、同３－１６７５４５号、同４－７６５３４号、同６－１１０１４６号、同５－２７３６８３号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とＮａＣｌ、ＫＣｌとを一緒に溶解した水溶液を、ハロゲン化銀粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第３の水溶液として添加し、３液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とＮａＣｌ、ＫＣｌとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。ハロゲン化銀粒子の表面に添加する時には、

ハロゲン化銀粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる

感光性ハロゲン化銀粒子は、必要により分光増感色素で増感することができ、分光増感色素として、例えば特開昭６３－１５９８４１号、同６０－１４０３３５号、同６３－２３１４３７号、同６３－２５９６５１号、同６３－３０４２４２号、同６３－１５２４５号、米国特許４，６３９，４１４号、同４，７４０，４５５号、同４，７４１，９６６号、同４，７５１，１７５号、同４，８３５，０９６号等に記載された増感色素を使用することができる。

【０１４９】

本発明に有用な分光増感色素は、例えば、ＲＤ１７６４３の２３頁IV－Ａ項（１９７８年１２月）、同１８３１の４３７頁Ｘ項（１９７８年８月）に記載もしくは引用された文献に記載される。特に、各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平９－３４０７８号、同９－５４４０９号、同９－８０６７９号記載の化合物が好ましく用いられる。

【０１５０】

熱現像感光材料に含有される有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸、ヘテロ有機酸及び酸ポリマーの銀塩等が用いられる。また、配位子が、４．０～１０．０の銀イオンに対する総安定定数を有する、有機または無機の銀塩錯体も有用である。有機銀塩の例は、ＲＤ１７０２９及び２９９６３に記載されており、有機酸の塩（没食子酸、蓚酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）も挙げられている。

【０１５１】

本発明で好ましく用いられる有機銀塩は脂肪族カルボン酸の銀塩であり、具体的にはベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の銀塩である。

【０１５２】

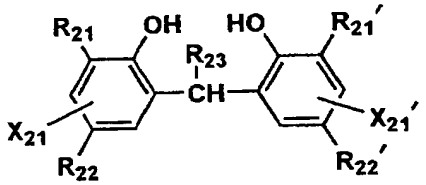
熱現像感光材料が含有する還元剤は、有機銀塩を還元して銀画像を形成するものである。還元剤の例としては、例えば、米国特許３，７７０，４４８号、同３，７７３，５１２号、同３，５９３，８６３号、リサーチ・ディスクロージャー

（以下、ＲＤと略記）１７０２９及び２９９６３，特開平１１－１１９３７２号、特開２００２－６２６１６等に記載されているが、本発明に好ましく用いられる還元剤としては、以下の一般式（７）で表されるものが挙げられる。

【０１５３】

【化４５】

一般式(7)



【０１５４】

式中、R_{21}、$R_{21'}$、R_{22}、$R_{22'}$は、各々置換基を表す。R_{23}は水素原子または置換基を表す。X_{21}及び$X_{21'}$は水素原子または置換基を表す。

【０１５５】

詳しく説明すると、R_{21}、$R_{21'}$、R_{22}、$R_{22'}$で表される置換基としては、前記一般式（２）のR_{13}、$R_{13'}$の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。R_{21}、$R_{21'}$、R_{22}、$R_{22'}$として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等である。R_{23}は水素原子または置換基を表すが、置換基としては、前記一般式（２）のR_{13}、$R_{13'}$の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。R_{23}として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等である。

【０１５６】

X_{21}及び$X_{21'}$は水素原子または置換基を表すが、置換基としては、前記一般式（２）のR_{13}、$R_{13'}$の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

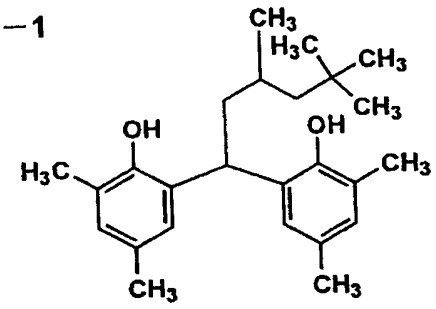
【０１５７】

これらの化合物の具体例を以下に挙げる。

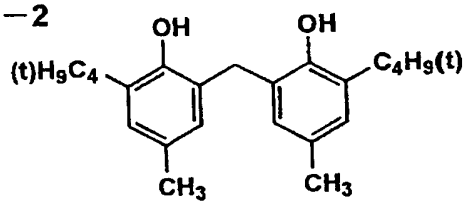
【０１５８】

【化４６】

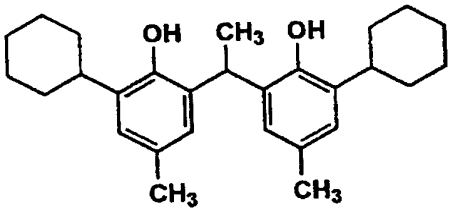
7－1



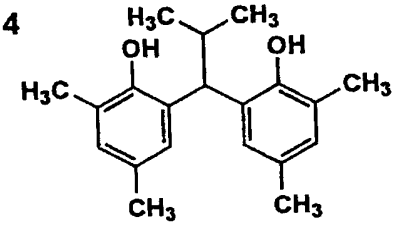
7－2



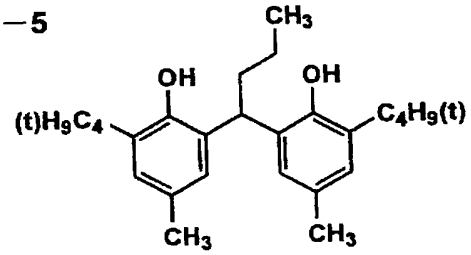
7－3



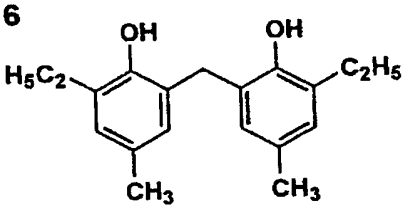
7－4



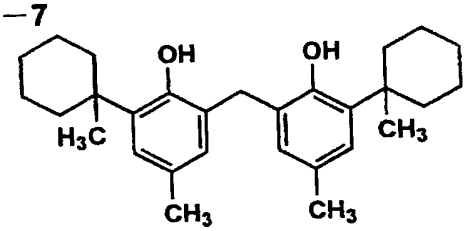
7－5



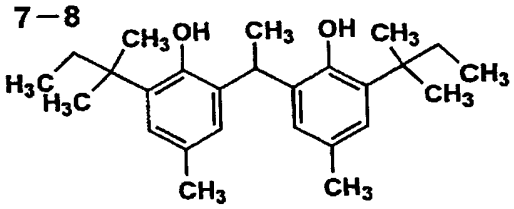
7－6



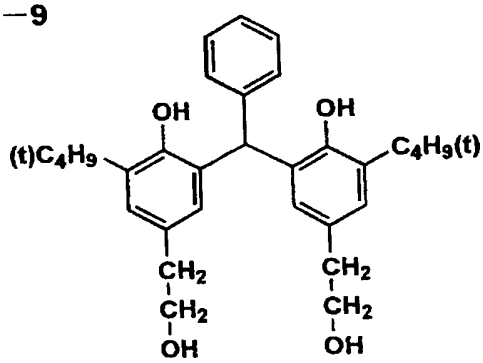
7－7



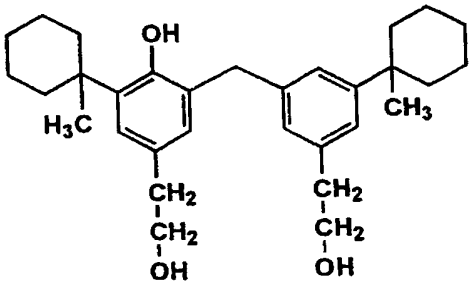
7－8



7－9



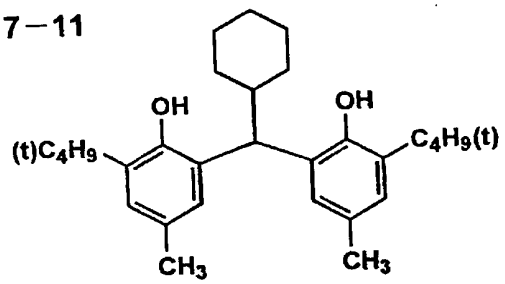
7－10



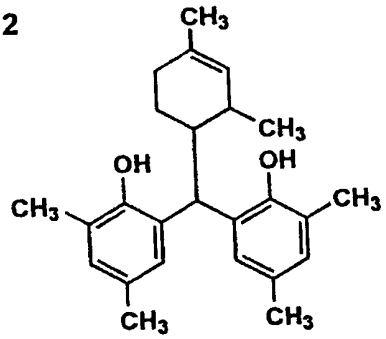
【０１５９】

【化４７】

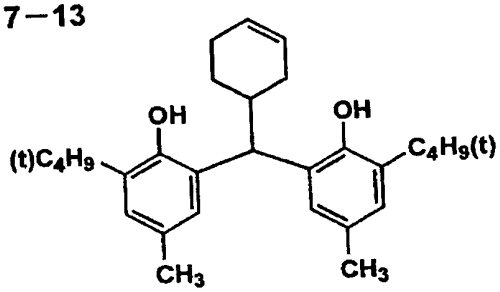
7－11



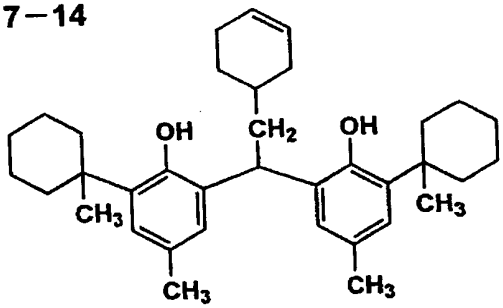
7－12



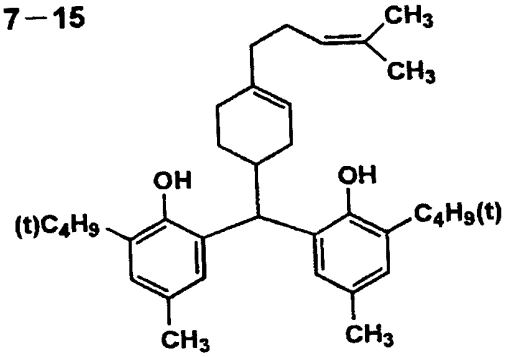
7－13



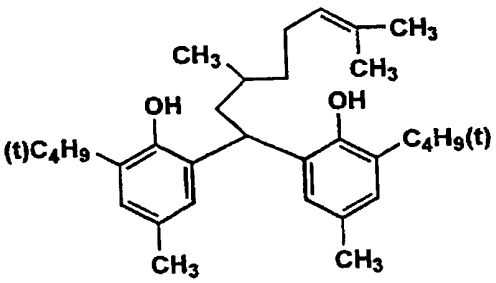
7－14



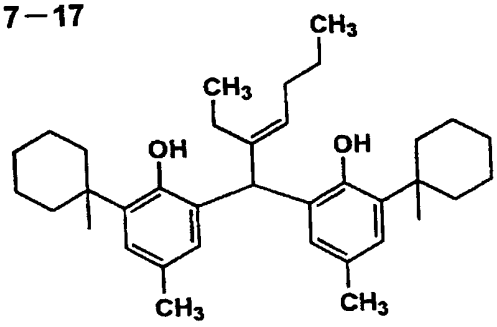
7－15



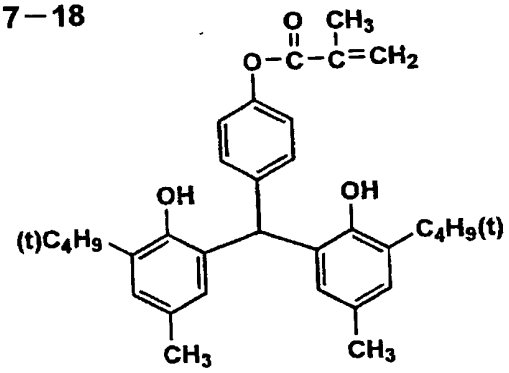
7－16



7－17



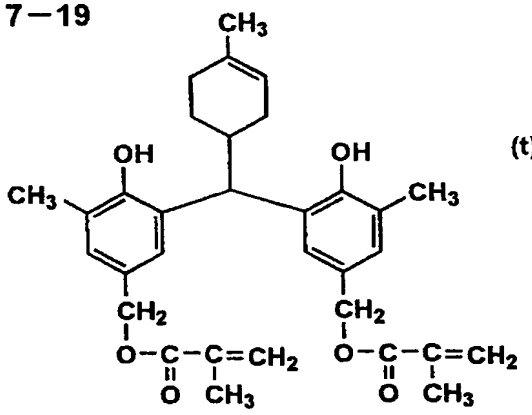
7－18



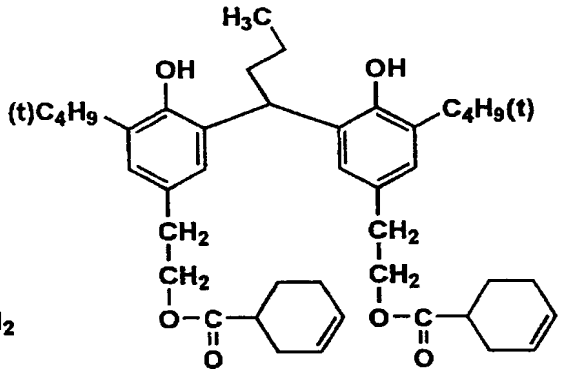
【０１６０】

【化４８】

7－19



7－20



【０１６１】

還元剤は、水に分散したり、有機溶媒に溶解して感光層用塗布液や、その隣接層用塗布液に含有させて、これらの層に含有させることができる。有機溶媒は、メタノールやエタノール等のアルコール類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系を任意に選択することができる。

【０１６２】

還元剤の使用量は、銀１モル当たり１×１０$^{-2}$～１０モルの範囲が適当であり、好ましくは１×１０$^{-2}$～１．５モルである。

【０１６３】

熱現像感光材料の感光層及びその隣接層、並びにその他の非感光層の高分子結合剤としては、通常、無色の透明ないし半透明の高分子結合剤が用いられる。高分子結合剤としては、ポリビニルブチラール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル誘導体、ポリウレタン、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリル共重合体等が挙げられる。

【０１６４】

本発明に使用する結合剤としては、乾燥後の塗膜の平衡含水率の低いものが好

ましく、例えば有機溶媒系のセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート及びポリアセタールを挙げることができる。中でも、ポリアセタールは、ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより、ポリビニルアルコールを製造し、このポリビニルアルコールをアルデヒド化合物で反応させて得られるポリマーを意味するが、ブチルアルデヒドでアセタール化をしたポリブチラール、アセトアルデヒドでアセタール化したポリアセタール（狭義でのポリアセタール）が好ましい。本発明に好ましいポリアセタールは、ポリ酢酸ビニルの鹸化度が６０～９９．９％であり、アセタール化は１～１００％まで理論的には存在するが、実用的には２０～９５％が好ましい。アセタール化度が低いと水酸基が多くなり、写真性能において湿度に弱い特性を示し、アセタール化度が高いと反応温度や時間が過酷になり、コストや生産性が低下する。

【０１６５】

本発明に係る結合剤として、ポリ酢酸ビニル誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体またはスチレンとブタジエンの共重合体を用いるのが好ましい。

【０１６６】

ポリ酢酸ビニル誘導体とは、酢酸ビニルまたはその誘導体の単量体単位を有する重合体（共重合体を包含する）を意味し、ポリアクリル酸誘導体とは、アクリル酸、またアクリル酸エステルの単量体単位を有する重合体（共重合体を包含する）を意味し、ポリメタクリル酸誘導体とは、メタアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの単量体単位を有する重合体（共重合体を包含する）を意味する。

【０１６７】

本発明において、感光層及びその隣接層の各層が含む全結合剤の、それぞれ少なくとも７０質量％が、ポリ酢酸ビニル誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、またはスチレンとブタジエンの共重合体であることが好ましい。

【０１６８】

ポリ酢酸ビニル誘導体、またはポリ（メタ）アクリル酸誘導体の共重合成分は、アクリル酸及びメタクリル酸の置換基を有してもよい、炭素数１～１２の直鎖

、分岐、または環状のアルキルエステルが好ましく、共重合比はポリ酢酸ビニル誘導体の場合は０～５０モル％、ポリ（メタ）アクリル酸誘導体の場合は８０～９９．９モル％が好ましく、平均重合度は、数平均重合度で１００～３０００が好ましく、特に２００～２０００が好ましい。

【０１６９】

水系塗布用結合剤としては、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレンとアクリル酸アルキルエステル、またはメタクリル酸アルキルエステル類の共重合体、アクリル酸アルキルエステル類－メタクリル酸アルキルエステル共重合体を挙げることができる。この水分散系ポリマーは、平均粒子径が１ｎｍ～数μｍの範囲の微粒子にして、水系分散媒中に分散されたものが好ましい。水分散系ポリマーは、水系塗布の結合剤として広く使用されている中で、耐水性を向上させることができる点から疎水性であることが特に好ましい。ポリマーの重合度は、１０～１万程度まで自由に選択することができるが、１００～６０００が塗布性や合成する際の生産性から好ましい。

【０１７０】

本発明の熱現像感光材料では、感光層及び隣接層の少なくとも１層中の高分子結合剤が、イソシアナート基、アルコキシシラン基、ビニルスルホン基、またはカルボジイミド基を有する化合物の、少なくとも１種を添加して塗布されることを特徴とする。

【０１７１】

結合剤は、単独でも熱現像感光材料の各層を造膜することにより、下層や上層との接着を保持し、傷の付き難い膜強度を与えるが、上述した各官能基を有する架橋剤を使用することにより、更に膜接着や膜強度を高めることができる。

【０１７２】

好ましい架橋剤は、アルコキシシラン基、イソシアナート基、エポキシ基（グリシジル基）、ビニルスルホニル基またはカルボジイミド基を有する架橋剤が好ましい。特に好ましい架橋剤はイソシアナート基を少なくとも２個有する架橋剤、カルボジイミド基を少なくとも２個有するカルボジイミド架橋剤、少なくとも２個のアルコキシ基を有するアルコキシシラン架橋剤、ビニルスルホニル基を少

なくとも２個有するビニルスルホニル架橋剤を挙げることができる。好ましい架橋剤の例を下記に示す。

【０１７３】

Ｈ１：ヘキサメチレンジイソシアナート

Ｈ２：ヘキサメチレンジイソシアナートの３量体

Ｈ３：トリレンジイソシアナート

Ｈ４：フェニレンジイソシアナート

Ｈ５：キシリレンジイソシアナート

Ｈ６：１，３－ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン

Ｈ７：テトラメチレンキシリレンジイソシアナート

Ｈ８：ｍ－ｉ－プロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアナート

Ｈ９：フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン

Ｈ１０：ｐ－メチルフェニルプロピルトリメトキシシラン

Ｈ１１：ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン

Ｈ１２：ジエトキシアミノプロピルトリエトキシシラン

Ｈ１３：１，２－ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタン

Ｈ１４：１，２－ビス（ビニルスルホンアミド）エタン

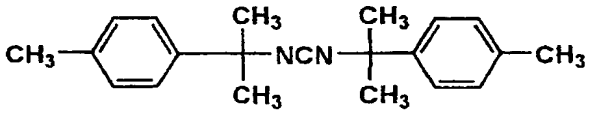
Ｈ１５：１，３－ビス（ビニルスルホンアミド）－２－ヒドロキシプロパン

Ｈ１６：１，３－ビス（ビニルスルホニル）－２－プロパノール

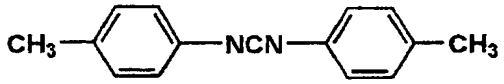
【０１７４】

【化４９】

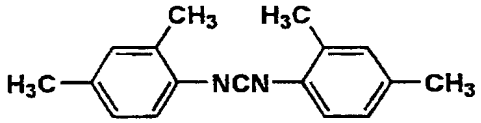
(H17)



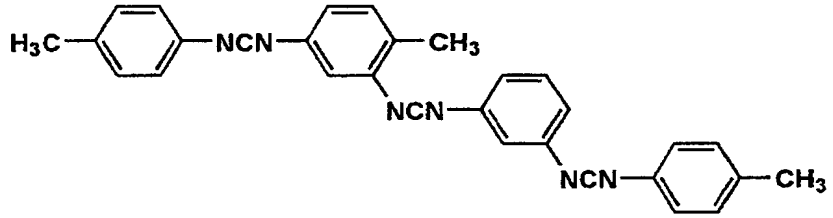
(H18)



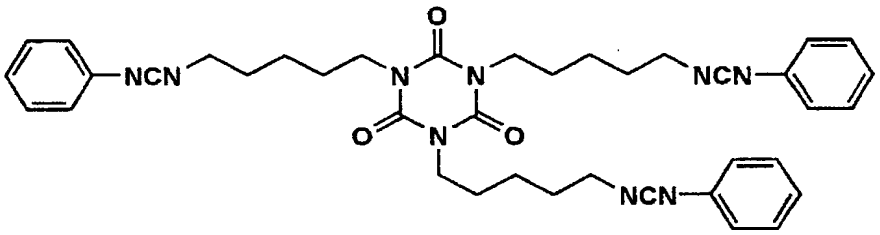
(H19)



(H20)



(H21)



【０１７５】

本発明に使用するカルボジイミド化合物は、その他下記一般式（ＣＩ）で示されるような多官能カルボジイミド化合物が好ましい。

【０１７６】

一般式（ＣＩ）

$R_{31}-J_1-N=C=N-J_2-(L_1)_n-(J_3-N=C=N-J_4-R_{32})_V$

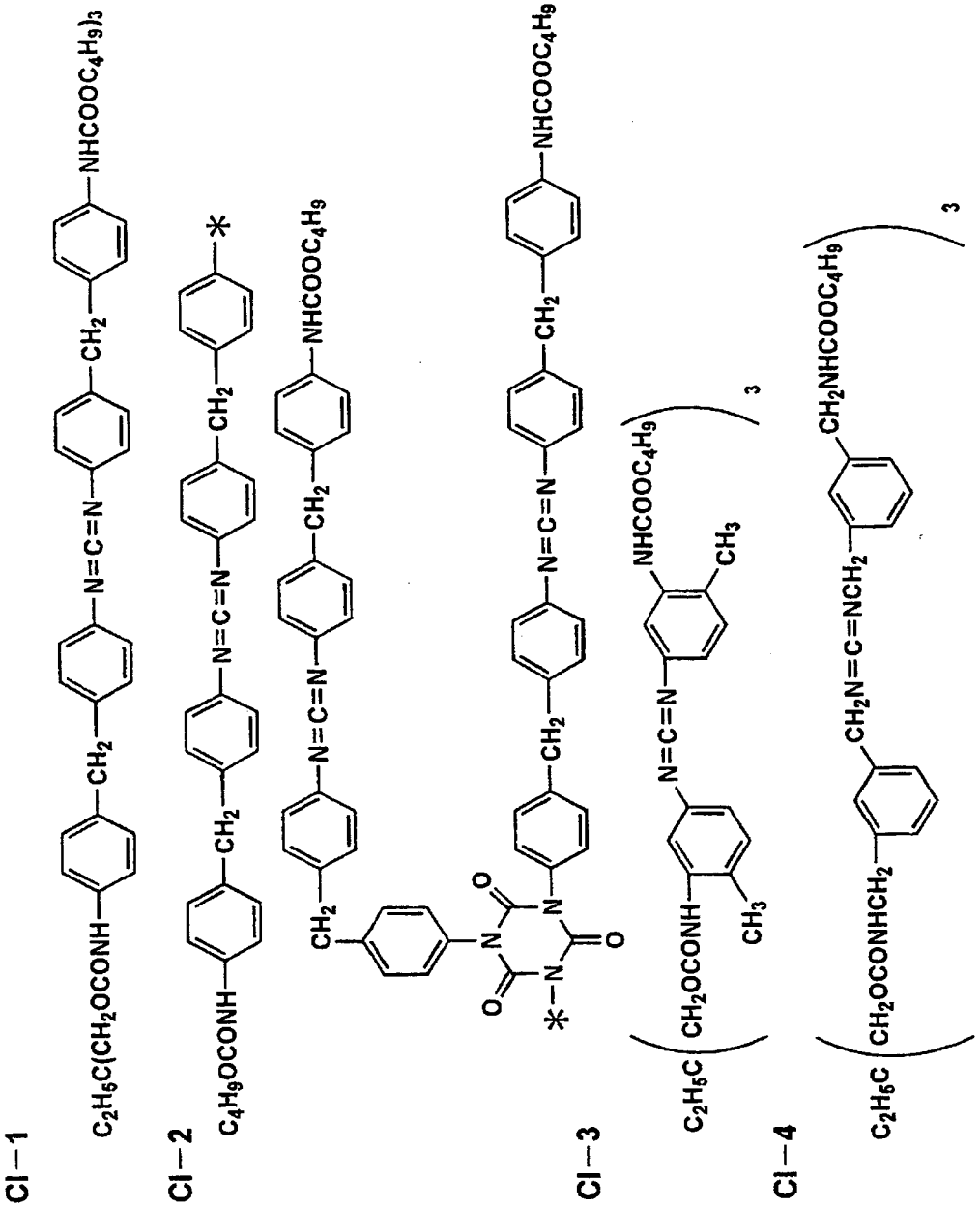
式中、R_{31}及びR_{32}は各々、アリール基またはアルキル基を表し、J_1、J_4は各々、２価の連結基を表し、J_2及びJ_3は各々、アリーレン基またはアルキレン基を表し、L_1は（ｖ＋１）価のアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基、もしくはこれらの基が結合基により結合した基を表し、ｖは１以上の整数を表し、ｎは０または１を表す。

【０１７７】

上記の各置換基の詳細は、特願２００２－１３４５の段落番号〔０１８８〕～〔０１９０〕に記載される。本発明に好ましく用いられるカルボジイミド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

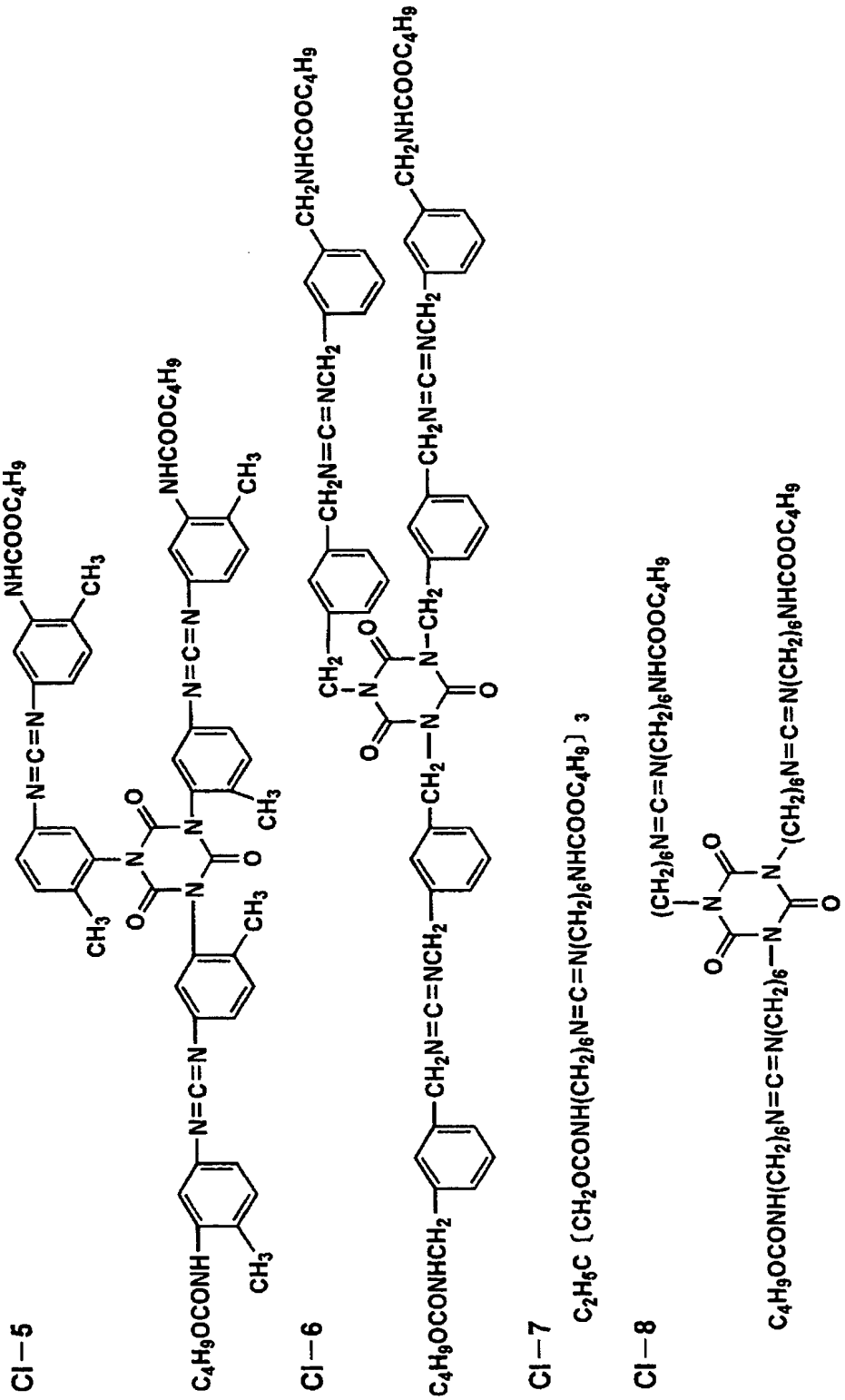
【０１７８】

【化５０】



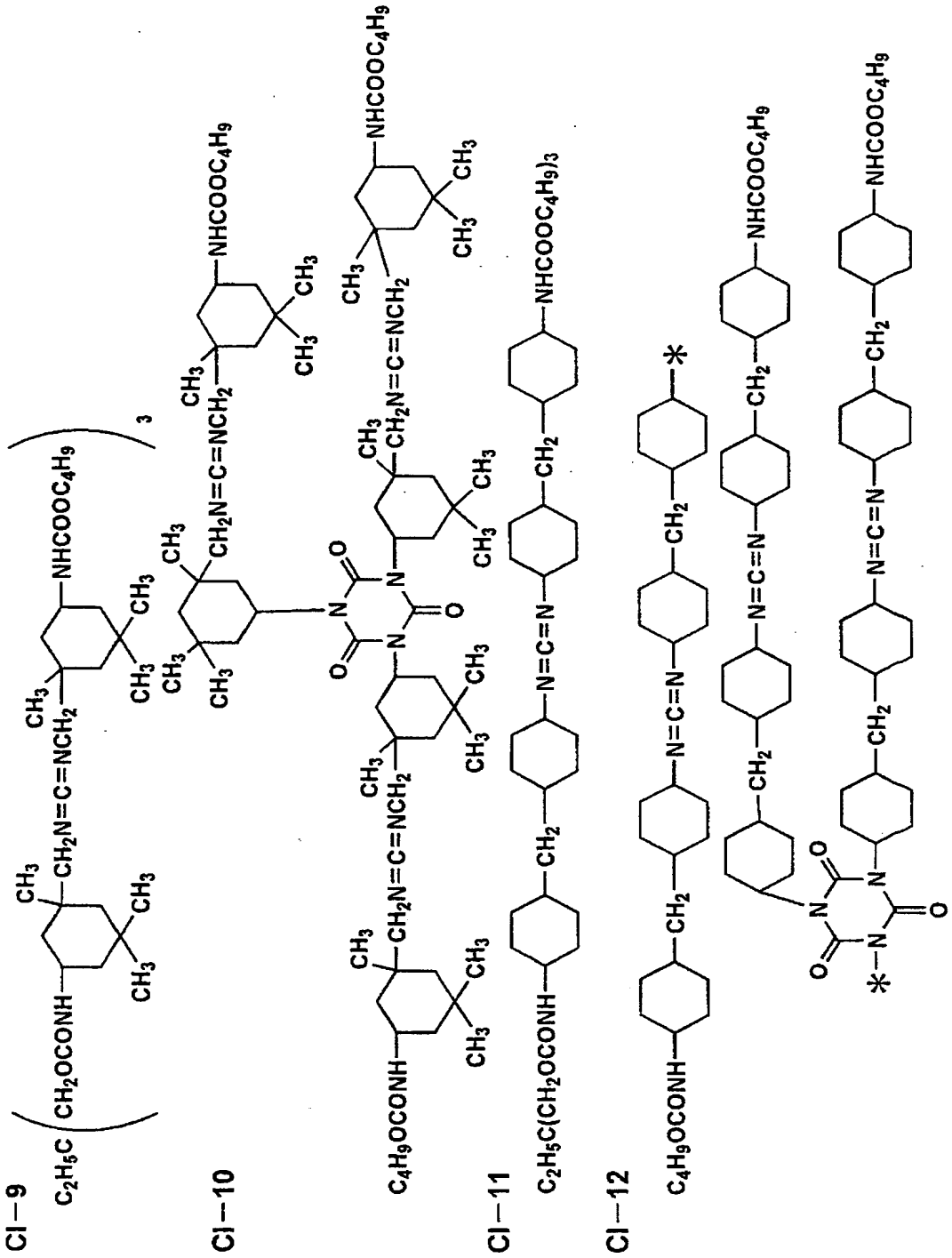
【０１７９】

【化５１】



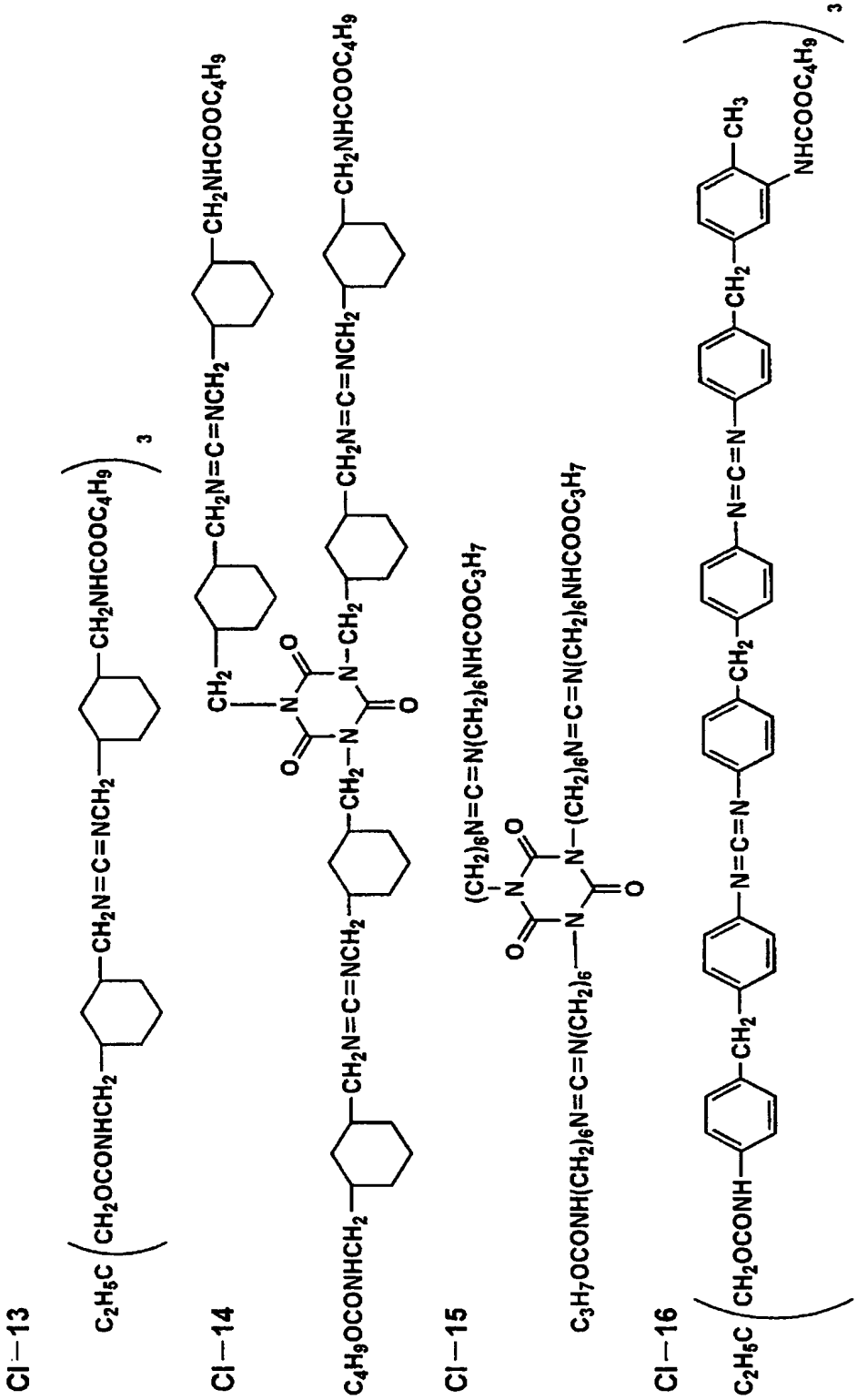
【０１８０】

【化５２】



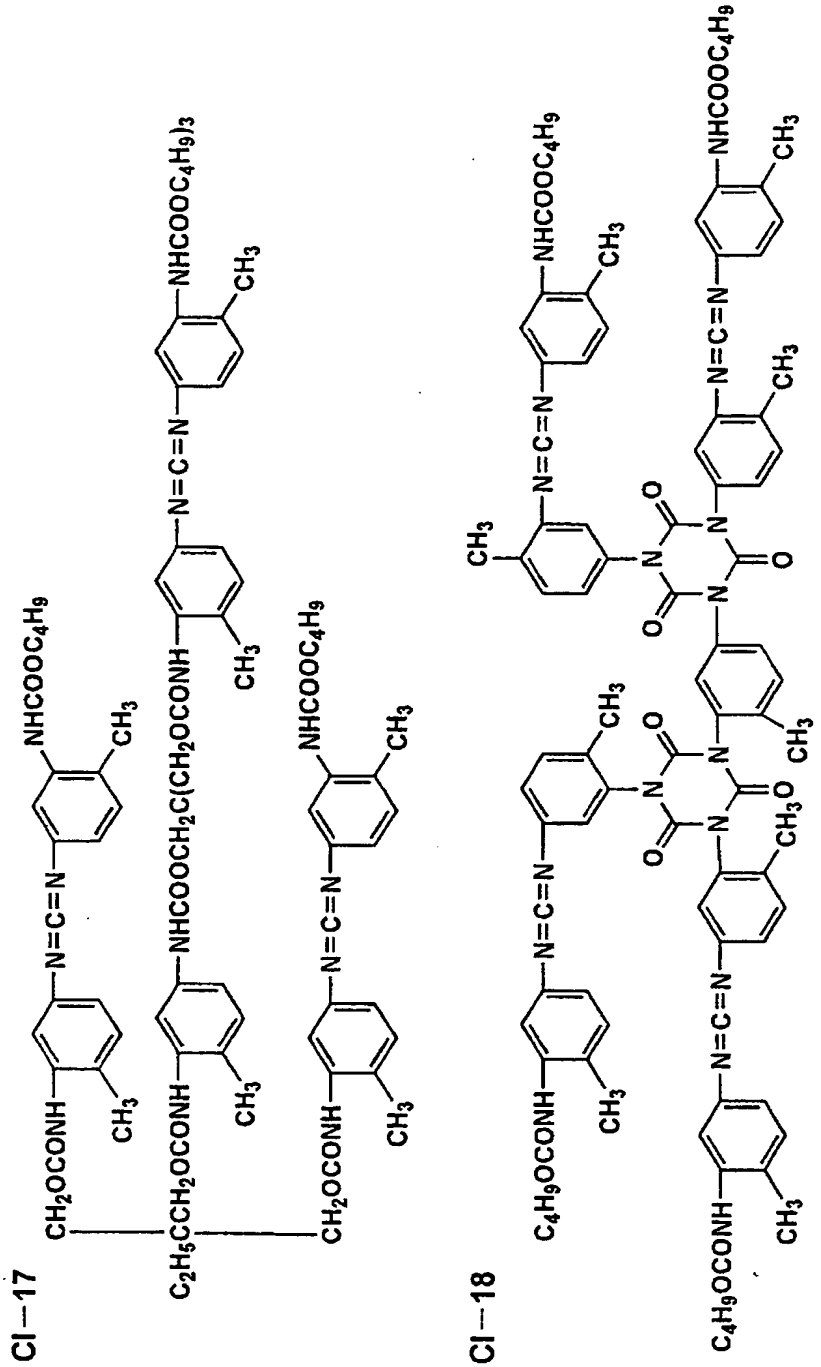
【０１８１】

【化５３】


CI－13
C2H5C(CH2OCONHCH2—CH2N=C=NCH2—CH2NHCOOC4H9)3
CI－14
C4H9OCONHCH2—CH2N=C=NCH2—CH2NHCOOC4H9
CH2N=C=NCH2—CH2NHCOOC4H9
CI－15
(CH2)6N=C=N(CH2)6NHCOOC3H7
C3H7OCONH(CH2)6N=C=N(CH2)6NHCOOC3H7
CI－16
C2H5C(CH2OCONH—CH2—N=C=N—CH3—NHCOOC4H9)3

【０１８２】

【化５４】



【０１８３】

上記架橋剤は、水、アルコール類、ケトン類、非極性の有機溶媒類に溶解して添加してもよいし、塗布液中に固形のまま添加してもよい。添加量は、架橋する基と当量が好ましいが、１０倍まで増量してもよいし、１０分の１以下まで減量

してもよい。少なすぎると架橋反応が進まないし、多すぎると未反応の架橋剤が写真性を劣化させるので好ましくない。

【０１８４】

熱現像感光材料は、感光層が支持体の片面だけにある形態及び両面にある形態の何れでもよい。感光層が支持体の片面だけにある場合には、感光層の反対側に設けられるＢＣ層（裏面層）、場合によってはその保護層等を有する形態が含まれる。感光層の隣接層は、例えば感光層の下側にあるハレーション防止層（ＡＨ層）、上側にある保護層等である。

【０１８５】

熱現像感光材料には、必要により該熱現像感光材料のハレーション防止用のＡＨ層及び／またはハレーション防止用のＢＣ層が設けられ、該ＡＨ層及びＢＣ層に用いられる染料としては画像露光光を吸収する染料であればよいが、好ましくは米国特許５，３８４，２３７号等に記載される熱消色性染料が用いられる。染料が熱消色性でない場合は、使用量が熱現像感光材料に画像障害を及ぼさない範囲に限定されるが、熱消色性染料であれば必要にして十分な量の染料を添加することができる。

【０１８６】

熱現像感光材料は保護層を設けることができる。保護層にはマット剤を含有させることが好ましい。マット剤としては有機物及び無機物の何れでもよく、無機物のマット剤としては、例えばスイス特許３３０，１５８号に記載のシリカ、スイス特許３３０，１５８号に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許３，０７９，２５７号に記載のポリアクリロニトリル、米国特許３，０２２，１６９号に記載のポリカーボネート等からなるマット剤を用いることができる。

【０１８７】

マット剤の形状は、定形、不定形どちらでもよいが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさは、マット剤の体積を球形に換算した時の直径で表される。マット剤の粒径を球形換算した直径で示す時、本発明に用いるマット剤は、平均粒径が０．５～１０μｍであることが好ましく、更に好ま

しくは１．０～８．０μｍである。また、粒径分布の変動係数は５０％以下であることが好ましく、更に好ましくは４０％以下であり、特に好ましくは２０％以下となるマット剤である。マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法でもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。

【０１８８】

熱現像感光材料の支持体としては、紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルム等の支持体が使用可能であり、また、これらを組合せた複合シートを任意に用いることができる。

【０１８９】

熱現像感光材料の露光方法は任意である。露光方法として例えば、特開平９－３０４８６９号、同９－３１１４０３号及び特開２０００－１０２３０各記載の方法によりレーザーで露光することができる。

【０１９０】

熱現像感光材料を現像する装置は公知のものを使用することができる。例えば、特開平１１－６５０６７号、同１１－７２８９７号及び同１１－８４６１９号記載の装置を使用することができる。

【０１９１】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の実施の態様はこれらにより限定されない。尚、特に断りない限り、実施例中の「％」は「質量％」を示す。

【０１９２】

実施例１

〈下引済み支持体の作製〉

厚さ１７５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）支持体の両面に１２Ｗ／ｍ^2・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液ａ－１を乾燥膜厚０．６μｍになるように塗設し乾燥させて下引層Ａ－１を設け、また、反対側の面に下記下引塗布液ｂ－１を乾燥膜厚０．６μｍになるように塗設し乾燥させて下引層Ｂ－１を設けた。

【０１９３】

（下引塗布液ａ－１）

ブチルアクリレート／ｔ－ブチルアクリレート／スチレン／２－ヒドロキシエチルアクリレート（３０／２０／２５／２５％）の共重合体ラテックス液（固形分３０％）を１５倍に希釈した液。

【０１９４】

（下引塗布液ｂ－１）

ブチルアクリレート／スチレン／グリシジルアクリレート（４０／２０／４０％）の共重合体ラテックス液（固形分３０％）を１５倍に希釈した液。

【０１９５】

引き続き、下引層Ａ－１及び下引層Ｂ－１の上表面に、１２Ｗ／m^2・分のコロナ放電を施し、下引層Ａ－１の上には下記下引上層塗布液ａ－２を塗布・乾燥して下引上層Ａ－２を設け、下引層Ｂ－１の上には下記下引上層塗布液ｂ－２を塗布・乾燥して、帯電防止機能を持つ下引上層Ｂ－２を設けた。各素材の数値は何れも１m^2当たりの付量を示す。

【０１９６】

（下引上層塗布液ａ－２）

スチレン／ブタジエン（１／２質量比）共重合体	０．４ｇ
シリカ粒子（平均粒径３μｍ）	０．０５ｇ

（下引上層塗布液ｂ－２）

スチレン／ブタジエン（１／２質量比）共重合体	０．４ｇ
酸化錫微粒子（平均粒径１６ｎｍ）	０．０２３ｇ

〈感光層塗布液の作製〉

〈ハロゲン化銀粒子乳剤Ａの調製〉

水９００ｍｌ中にイナートゼラチン７．５ｇ及び臭化カリウム１０ｍｇを溶解して温度２８℃、ｐＨを３．０に合わせた後、硝酸銀７４ｇを含む水溶液３７０ｍｌと（９８／２）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを、硝酸銀に対して等モル含む水溶液３７０ｍｌを、ｐＡｇ７．７に保ちながらコントロールドダブルジェット法で１０分間かけて添加した。硝酸銀の添加と同期してヘキサクロロ

イリジウムのナトリウム塩（一般式（６）の化合物：例示化合物２８）を、１０$^{-6}$モル／銀１モル添加した。その後、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン（安定剤）０．３ｇを添加し、水酸化ナトリウムでｐＨを５に調整して、平均粒子サイズ０．０３６μｍ、投影直径面積の変動係数８％、〔１００〕面比率８７％の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ、脱塩処理後、水を加えて１６０ｍｌに仕上げた。

【０１９７】

（水分散有機銀塩の調製）

３９８０ｍｌの純水にベヘン酸１１１．４ｇ、アラキジン酸８３．８ｇ、ステアリン酸５４．９ｇを８０℃で溶解した。次に高速で撹拌しながら１．５モル／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液５４０．２ｍｌを添加し、濃硝酸６．９ｍｌを加えた後、５５℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。この有機酸ナトリウム溶液の温度を５５℃に保ったまま、前記ハロゲン化銀粒子乳剤Ａ（銀０．０３８モルを含む）と純水４２０ｍｌを添加し５分間撹拌した。次に１モル／Ｌの硝酸銀溶液７６０．６ｍｌを２分間かけて添加し、更に２０分撹拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が２μＳ／ｃｍになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、最後に遠心脱水後、乾燥した。

【０１９８】

一方、上記水分散有機銀塩の調製において、水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを使用した有機銀塩の調製も行った。実施例の表１～表３に記載するように、水酸化ナトリウムを使用したものをＮａＯＨ法、水酸化カリウムを使用したものをＫＯＨ法とした。

【０１９９】

〈感光層側の塗布〉

前記下引層を施した支持体の下引上層Ａ－２上に以下の各層を順次形成し、熱現像感光材料試料を作製した。尚、乾燥は各々、４５℃で１分間行った。また、各塗布組成中の素材量は何れも１ｍ^{2}当たりの付量である。

【０２００】

（ＡＨ層塗布組成）

結合剤：表１記載　　０．８ｇ

Ｃ１（染料）　　１．２×１０$^{-5}$モル

（感光層塗布組成）

感光層形成のため以下の組成物の塗布液を調製し、以下の付量（１ｍ^{2}当たり）になるように塗布・乾燥した。銀量として１．３６ｇ／ｍ^{2}になる量の前記有機銀塩の調製液をポリマー結合剤と混合した。

【０２０１】

結合剤：表１記載　　５．０ｇ

一般式（１）の化合物：表１記載　　３×１０$^{-5}$モル

一般式（２）の化合物：表１記載　　２．４×１０$^{-5}$モル

一般式（５）のポリハロメタン化合物：（５）－７０　　２×１０$^{-4}$モル

Ａ１（分光増感色素）　　２×１０$^{-5}$モル

ピリジニウムヒドロブロミドペルブロミド（カブリ防止剤）　　０．３ｍｇ

イソチアゾロン（カブリ防止剤）　　１．２ｍｇ

還元剤（例示化合物７－９）　　３．３ミリモル

フタラジン　　２×１０$^{-4}$モル

（表面保護層）

下記組成の塗布液を、以下の付量（１ｍ^{2}当たり）になるように感光層上に塗布・乾燥して表面保護層を形成した。

【０２０２】

セルロースアセテートブチレート　　２．０ｇ

４－メチルフタル酸　　０．７ｇ

テトラクロロフタル酸　　０．２ｇ

テトラクロロフタル酸無水物　　０．５ｇ

シリカマット剤（平均粒径５μｍ）　　０．５ｇ

尚、結合剤は、ポリアセタールとスチレンとブタジエンの共重合体の２種を使用し、ポリアセタールの場合は有機溶媒としてメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を使用し、スチレン－ブタジエン共重合体の場合は溶媒としてｉ－プロパノール及びエタノール各１％を含む水を使用し、これに添加剤を添加した後分散し塗布し

た。ポリアセタールは、重合度５００のポリ酢酸ビニルを９８％鹸化後、残存水酸基の８６％をブチラール化して使用し、これをＰＶＢ－１と称す。スチレン－ブタジエン共重合体は、スチレン／ブタジエン（１／２質量比）組成のものを常法で乳化共重合させた（「ＳＢ－１」と記す）。

【０２０３】

〈ＢＣ層側の塗布〉

バック面側には以下の付量（１m^2当たり）となるように調製したＢＣ層及びその保護層用の各塗布液を下引上層Ｂ－２上に順次塗布・乾燥してＢＣ層及び保護層を形成した。

【０２０４】

（ＢＣ層組成）

ＰＶＢ－１（結合剤）	１．８ｇ
Ｃ１（染料）	１．２×１０$^{-5}$モル

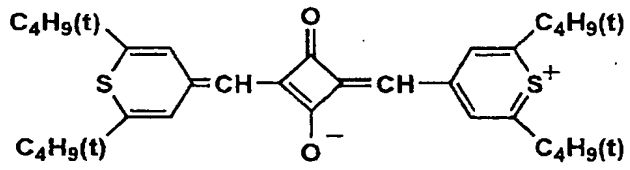
（ＢＣ保護層塗布液）

セルロースアセテートブチレート	１．１ｇ
マット剤（ポリメチルメタクリレート：平均粒子径５μｍ）	０．１２ｇ

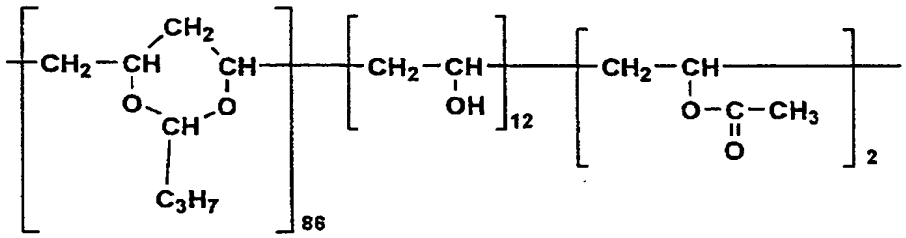
【０２０５】

【化５５】

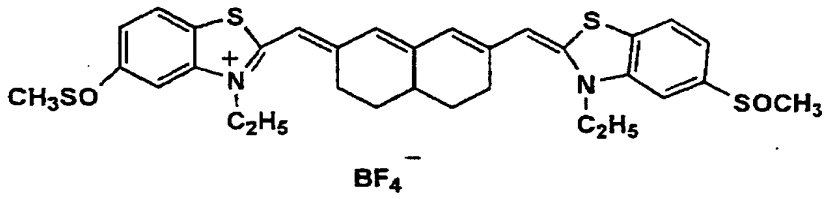
C1



PVB－1



A1



【０２０６】

この実施例では、結合剤としてＰＶＢ－１を使用する時は、架橋剤Ｈ２を使用した。結合剤としてＳＢ－１を使用する時は、架橋剤ＣＩ－１を使用した。架橋剤はＡＨ層、感光層、保護層及びＢＣ層に添加した。感光層には２．８×１０$^{-4}$モル／ｍ^{2}、保護層には０．８×１０$^{-4}$モル／ｍ^{2}、ＡＨ層には０．９×１０$^{-4}$モル／ｍ^{2}、ＢＣ層には２．８×１０$^{-4}$モル／ｍ^{2}添加した。

【０２０７】

このようにして熱現像感光材料試料１０１～１０９を作製した。

《写真性能の評価》

上記の各熱現像感光材料試料を３部用意し、一部を２５℃・ＲＨ（相対湿度）４８％の雰囲気下に３日間保存した後、８１０ｎｍの半導体レーザー露光用の感光計で露光し、露光後１２０℃で８秒間加熱して得られた試料を即試料（処理を「即処理」と記す）とした。即試料の写真性能である感度及びカブリを濃度計により測定した。感度はカブリ濃度より０．３高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価し、試料１０１の感度を１００とする相対値で表した。

【０２０８】

もう一方の試料は、上記試料と同様にレーザー露光用感光計で露光し、現像後の試料を１０，０００ルクスのシャーカステン上に２０時間放置した後、画像保存性の一つの耐光性の指標として最高濃度の低下（Δｍａｘ）を測定し、同時に色調を観察した。Δｍａｘは、即試料と耐光性試験試料の最高濃度を濃度計により測定し、その低下値で表した。また、色調については、下記評価基準に基づき１０段階評価した。

【０２０９】

１０：全く問題ない色調

７：実技上問題のない色調

５：僅かに黄色味を帯びているが問題ない色調

３：不快な色調であり、問題となる可能性がある色調

１：明らかに顕著な変化が認められ実技上問題となる色調

尚、表中のその他の評価ランクはそれぞれの中間の特性であることを示す。上記ランクにおいて５以上であれば問題がないと判断した。

【０２１０】

３つ目の試料も、１つ目の試料と同様にレーザー露光用感光計で露光し、現像後、５５℃・ＲＨ２０％の暗室に３日間保存した後のカブリ（画像保存性の１つの耐熱性）を測定した。画像保存性の１つである耐熱性の指標として、前記即試料と耐熱試験を行った試料のカブリの増加（Δカブリ）を用いた。

【０２１１】

尚、上記試料のレーザー露光及び現像処理は２５±１℃・ＲＨ４８±１％に調温、調湿した部屋で行った。カブリの増加値や最高濃度の低下値の少ない程、ま

た、色調の変化の少ない程、画像保存性が良いことを示す。結果を併せて表１に示す。

【０２１２】

【表１】

試料No.	一般式(1)の化合物	一般式(2)の化合物	結合剤の種類	即処理の写真性能		画像保存性			有機銀塩の調製法	備考
				カブリ	感度	△カブリ	△max	色調		
101	なし	なし	PVB－1	0.09	100	0.10	0.47	3	NaOH法	比較例
102	(1)－3	なし	PVB－1	0.07	101	0.07	0.28	4	NaOH法	比較例
103	なし	(2)－4	PVB－1	0.07	101	0.08	0.29	4	NaOH法	比較例
104	(1)－5	(2)－6	PVB－1	0.05	103	0.05	0.14	5	NaOH法	本発明
105	(1)－65	(2)－1	PVB－1	0.04	105	0.05	0.12	6	NaOH法	本発明
106	(1)－101	(2)－2	SB－1	0.05	104	0.04	0.13	6	NaOH法	本発明
107	(1)－133	(2)－1	PVB－1	0.03	107	0.03	0.10	6	KOH法	本発明
108	(1)－134	(2)－1	PVB－1	0.03	107	0.03	0.11	6	KOH法	本発明
109	(1)－73	(2)－1	SB－1	0.04	106	0.03	0.11	6	KOH法	本発明

【０２１３】

表１から、本発明の一般式（１）の化合物と一般式（２）の化合物を使用した

試料は、即処理の写真性能（感度及びカブリ）が良好であり、画像保存性の１つの耐光性（最高濃度の低下と色調変化の防止）と、もう１つの画像保存性の耐熱性（カブリの増加防止）に優れていることが判る。

【０２１４】

実施例２

実施例１と同様に試料２０１～２０８を作製し性能を評価したが、ここでは一般式（３）の化合物を感光層に3×10^{-5}モル／m^2となるように添加した。実施例１と同様に即処理の写真性能及び画像保存性を試験した。

【０２１５】

ここで、相対感度は、試料２０１の即処理の感度を１００とする相対値で表した。結果を表２に示す。

【０２１６】

【表２】

試料No.	一般式(1)の化合物	一般式(2)の化合物	一般式(3)の化合物	結合剤の種類	即処理の写真性能		画像保存性			有機銀塩の調製法	備考
					カブリ	感度	Δカブリ	Δmax	色調		
201	(1)－11	(2)－5	なし	PVB－1	0.05	100	0.06	0.16	5	NaOH法	本発明
202	(1)－12	(2)－10	(3)－1	PVB－1	0.06	103	0.05	0.15	6	NaOH法	本発明
203	(1)－62	(2)－1	(3)－8	PVB－1	0.05	106	0.06	0.13	7	NaOH法	本発明
204	(1)－102	(2)－7	(3)－13	PVB－1	0.05	108	0.05	0.12	7	NaOH法	本発明
205	(1)－121	(2)－8	(3)－23	SB－1	0.05	107	0.05	0.14	7	NaOH法	本発明
206	(1)－133	(2)－1	(3)－30	PVB－1	0.04	111	0.04	0.10	7	KOH法	本発明
207	(1)－135	(2)－1	(3)－24	PVB－1	0.04	110	0.05	0.11	7	KOH法	本発明
208	(1)－76	(2)－1	(3)－1	SB－1	0.05	110	0.05	0.12	7	KOH法	本発明

【０２１７】

表２から、本発明の一般式（１）の化合物、一般式（２）の化合物、及び一般

式（３）の化合物を併用した試料は、即処理の写真性能（感度及びカブリ）が良好であり、画像保存性の１つの耐光性（最高濃度の低下と色調変化の防止）と、もう１つの画像保存性の耐熱性（カブリの増加防止）に優れていることが判る。

【０２１８】

実施例３

実施例１と同様に試料３０１～３０８を作製し性能を評価したが、ここでは一般式（３）の化合物とヒドラジン化合物を、各々、感光層に３×１０$^{-5}$モル／ｍ^{2}となるように添加した。実施例１と同様に即処理の写真性能及び画像保存性を試験した。ここで、相対感度は、試料３０１の即処理の感度を１００とする相対値で表した。結果を表３に示す。

【０２１９】

【表３】

試料No.	一般式(1)の化合物	一般式(2)の化合物	一般式(3)の化合物	ヒドラジン化合物	結合剤の種類	即処理の写真性能		画像保存性			有機銀塩の調製法	備考
						カブリ	感度	△カブリ	△max	色調		
301	(1)－15	(2)－5	(3)－2	なし	PVB－1	0.06	100	0.06	0.15	6	NaOH法	本発明
302	(1)－16	(2)－10	なし	4－1	PVB－1	0.06	101	0.05	0.14	6	NaOH法	本発明
303	(1)－29	(2)－4	(3)－35	4－9	PVB－1	0.05	105	0.06	0.11	7	NaOH法	本発明
304	(1)－61	(2)－1	(3)－25	4－16	PVB－1	0.06	108	0.05	0.10	9	NaOH法	本発明
305	(1)－131	(2)－2	(3)－27	4－19	SB－1	0.05	107	0.06	0.12	8	NaOH法	本発明
306	(1)－133	(2)－1	(3)－14	4－6	PVB－1	0.05	112	0.05	0.10	9	KOH法	本発明
307	(1)－133	(2)－1	(3)－10	4－11	PVB－1	0.05	111	0.05	0.10	9	KOH法	本発明
308	(1)－133	(2)－1	(3)－38	4－14	SB－1	0.06	110	0.06	0.11	9	KOH法	本発明

【０２２０】

表３から、本発明の一般式（１）の化合物、一般式（２）の化合物、一般式（

３）の化合物、及びヒドラジン化合物を併用した試料は、即処理の写真性能（感度及びカブリ）が良好であり、画像保存性の１つの耐光性（最高濃度の低下と色調変化の防止）と、もう１つの画像保存性の耐熱性（カブリの増加防止）に優れていることが判る。

【０２２１】

【発明の効果】

本発明により、高感度、低カブリで、熱現像後の画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することができる。

【書類名】　　要約書

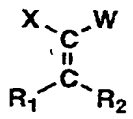
【要約】

【課題】　本発明の目的は、高感度、低カブリで、熱現像後の画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することにある。

【解決手段】　支持体の少なくとも一方の面に、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層または該感光層の側の非感光層の少なくとも１層に、有機銀塩、還元剤及び下記一般式（１）で表される化合物と下記一般式（２）で表される化合物とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

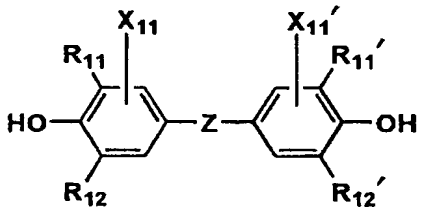
【化１】

一般式(1)



【化２】

一般式(2)



【選択図】　　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－１９９５５５
受付番号	５０３０１２０１３３５
書類名	特許願
担当官	第一担当上席　００９０
作成日	平成１５年　７月２５日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成15年 7月22日

特願２００３－１９９５５５

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００１２７０］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都新宿区西新宿１丁目２６番２号
氏　名　コニカ株式会社

２．変更年月日　　２００３年　８月　４日
［変更理由］　名称変更
住　所　東京都新宿区西新宿１丁目２６番２号
氏　名　コニカミノルタホールディングス株式会社

３．変更年月日　　２００３年　８月２１日
［変更理由］　住所変更
住　所　東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
氏　名　コニカミノルタホールディングス株式会社